

CARLA DANIELE CANESTRARO

**INFLUÊNCIA DE NANOTUBOS DE CARBONO  
EM CAMADAS ATIVAS DE DISPOSITIVOS  
FOTODETECTORES ORGÂNICOS**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física, sob a orientação da Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Lucimara Stolz Roman.

CURITIBA  
2004

## ÍNDICE

<b>AGRADECIMENTOS</b>	iii
<b>RESUMO</b>	iv
<b>ABSTRACT</b>	iv
<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO</b>	5
1.1 POLÍMEROS CONJUGADOS	5
1.2 NANOTUBOS DE CARBONO	13
1.2.1 A ESTRUTURA	14
1.2.2 PROCESSOS DE SÍNTESE	16
1.2.3 PROPRIEDADES ELÉTRICAS	16
1.3 DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS	17
1.3.1 BREVE HISTÓRICO	17
1.3.2 DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS – PRINCÍPIO DE OPERAÇÃO	18
1.3.3 CARACTERIZAÇÃO DO DISPOSITIVO	22
EFICIÊNCIA QUÂNTICA EXTERNA (IPCE%)	22
TENSÃO DE CIRCUITO ABERTO ( $V_{OC}$ ) E CORRENTE DE CURTO CIRCUITO ( $I_{SC}$ )	23
CURVAS CARACTERÍSTICAS $J \times V$	24
FATOR DE PREENCHIMENTO (FF) E CONVERSÃO DE POTÊNCIA ( $\eta$ )	27
<b>CAPÍTULO 2 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b>	29
2.1 MATERIAIS	29
NANOTUBOS DE CARBONO	29
MATERIAIS ORGÂNICOS	31
2.2 CONSTRUÇÃO DOS DISPOSITIVOS	32
PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO (ELETRODO TRANSPARENTE)	33
PREPARAÇÃO DAS CAMADAS ATIVAS	34
2.3 MEDIDAS ÓPTICAS E ELÉTRICAS	36
ESPECTROS DE ABSORÇÃO	37
ESPECTRO DINÂMICO	37
CURVAS CARACTERÍSTICAS $J \times V$	38
2.4 MORFOLOGIA	42
MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA	42
MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	47

<b>CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	48
3.1 PROPRIEDADES ÓPTICAS E MORFOLÓGICAS DO FILME DE P3HT	48
3.2 P3HT UTILIZADO EM DISPOSITIVOS FOTODETECTORES	49
CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS	50
EFICIÊNCIA QUÂNTICA EXTERNA (IPCE)	53
3.3 MISTURAS DE P3HT E NANOTUBOS DE CARBONO	56
CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS E MORFOLÓGICAS	56
UTILIZAÇÃO DE NANOTUBOS EM DISPOSITIVOS FOTODETECTORES	60
EFICIÊNCIA QUÂNTICA EXTERNA (IPCE)	60
MEDIDAS ELÉTRICAS	62
3.4 ALGUNS ASPECTOS DE ENGENHARIA EM DISPOSITIVOS	68
DISPOSITIVOS BICAMADA	68
EFICIÊNCIA QUÂNTICA EXTERNA (IPCE)	69
MEDIDAS ELÉTRICAS	71
<b>CAPÍTULO 4 – CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS</b>	74
APÊNDICE – PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS E CONGRESSOS	76
PUBLICAÇÕES	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

## **AGRADECIMENTOS**

A conclusão desta pesquisa só foi possível devido ao apoio dos órgãos financeiros e das pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização do trabalho:

- CAPES pela bolsa de estudos,
- CNPq, RENAMI, PROFIX e CT-ENERG pelo financiamento no projeto de pesquisa.

Aos professores do Departamento de Física:

- Lucimara Stolz Roman pela orientação, dedicação, paciência e seriedade neste trabalho;
- Márcio Bettega pelo incentivo na decisão tomada em realizar o curso de mestrado em Física;
- Marcos Gomes e Marlus Koehler pelas discussões dos resultados durante a realização do trabalho;
- Edílson Silveira pela utilização do laboratório de Óptica.

Ao pessoal da química:

- Prof. Aldo Zarbin e Mariane Schnitzler pela produção dos nanotubos de carbono e apoio nos trabalhos;
- Marcela Oliveira pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

Ao Sr. Paulo Roman pela montagem e funcionamento do equipamento de medidas ópticas, fundamental para a segunda etapa do trabalho.

Ao grupo de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos (GOOD), pela utilização dos equipamentos e disposição da equipe.

Ao pessoal da pós, em especial:

- Zé Danilo, Fábio, Ângela, Benvenho, Didi e Sandro, pela amizade.

Aos meus "irmãos":

- Fernanda (B1) pela amizade, grande ajuda no aprendizado de toda a parte experimental, discussões de resultados, apoio e incentivo.
- Ricardo, por sempre me animar nos (vários) momentos difíceis.

Aos meus amigos: Silvia e Wilian.

À minha família, pela motivação, compreensão e apoio.

A todos, muito obrigado.



## **RESUMO**

Nesta dissertação, será discutida a influência de nanotubos de carbono no desempenho de dispositivos fotodetectores orgânicos. Dispositivos fotovoltaicos foram fabricados com misturas do polímero conjugado Poli(3-hexil tiofeno) (P3HT) e nanotubos de carbono de múltiplas camadas (MWNT) preenchidos com óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). A eficiência de foto conversão (eficiência quântica externa) é dependente da concentração de nanotubos na mistura, assim como o comportamento elétrico dos dispositivos é fortemente alterado com a presença de nanotubos na matriz polimérica. Foi encontrada uma concentração ótima de nanotubos que maximiza a fotocorrente. A presença do óxido de ferro dentro dos nanotubos é importante na transferência de carga foto induzida, ou seja, na dissociação e posterior transporte de cargas aos eletrodos. O desempenho do dispositivo fotovoltaico pode ser melhorado com alguns aspectos de engenharia, como a geometria de construção em uma estrutura de bicamada.

## **ABSTRACT**

In this dissertation, will be discussed the influence of carbon nanotubes in the performance of organic photodetectors devices. Photovoltaic devices were made with mixtures of the conjugated polymer Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) and multi walled carbon nanotubes (MWNT) filled with iron oxide ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). The photoconversion efficiency (external quantum efficiency) depends on the concentration of carbon nanotubes added to the mixture and the electrical behavior of the devices is strongly modified with the presence of nanotubes in the polymeric matrix. It was found an optimum concentration value of carbon nanotubes that increase the photocurrent. The presence of iron oxide inside the nanotubes is important in the photo induced charge transfer, it means, in the dissociation and then charge transport to the electrodes. The performance of the photovoltaic device can be improved with some aspects of engineering as the geometry of construction in a bilayer structure.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

Neste capítulo, será feita uma introdução sobre os materiais utilizados na fabricação de dispositivos fotodetectores orgânicos, bem como seu princípio de funcionamento. A seção 1.1 irá mostrar como se tornou possível a utilização de polímeros na eletrônica orgânica com a descoberta de seu comportamento semicondutor. Na seção 1.2 serão apresentadas as estruturas, as características elétricas e a grande aplicabilidade dos nanotubos de carbono nas mais diversas tecnologias. Finalmente, a seção 1.3 mostrará o princípio de operação e a caracterização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Uma discussão será feita sobre a possível aplicação de nanocompósitos de polímeros conjugados e nanotubos de carbono em fotodetectores orgânicos visando uma melhora na eficiência dos mesmos.

### **1.1 Polímeros Conjugados**

A estrutura molecular de um polímero consiste em uma cadeia composta por várias pequenas moléculas (monômeros) unidas por ligações covalentes. O nome da estrutura é de origem grega “polumeres”, que quer dizer “muitas partes”.

Durante muitos anos, sistemas poliméricos têm sido utilizados em diferentes aplicações devido a sua fácil processabilidade, baixo peso, estabilidade mecânica e principalmente à sua característica isolante. Vários tipos de materiais poliméricos estão presentes na vida cotidiana, como os plásticos, adesivos, borrachas, tintas, etc. Porém, o conceito de que polímeros apresentam somente comportamento isolante mudou em 1977, quando H. Shirakawa e seus colaboradores descobriram que o polímero poliacetileno, quando dopado com iodo, passava a conduzir eletricidade [1]. Iniciava-se um novo campo em pesquisas científicas: “polímeros condutores”, também chamados “metais sintéticos” (dentro da grande classe de materiais orgânicos, isto é, baseada principalmente em carbono). A possibilidade de combinar propriedades mecânicas e

eletricamente condutoras despertou grande interesse na área científica e tecnológica. A condutividade elétrica dos polímeros varia de isolante ( $< 10^{-10}$  S/cm) à metálica ( $\approx 10^3$  S/cm) e permite assim, as mais variadas aplicações [2]. As propriedades semicondutoras apresentam grandes perspectivas na área de eletrônica. Diodos [3], transistores [4-6], diodos emissores de luz (LEDs) [7-12], lasers [13,14], fotodiodos [15,16], células solares [17,18], têm apresentado resultados bem promissores. A figura 1.1 mostra algumas aplicações de polímeros condutores na eletrônica orgânica. A figura 1.1 (a) mostra uma imagem adquirida através da fotocópia colorida (por *scanner*) feita com uma matriz de fotodiodos orgânicos com resolução de 40 dpi<sup>1</sup> [19] e a figura 1.1 (b) mostra um display de OLEDs<sup>2</sup> em uma câmera fotográfica digital fabricada e comercializada pela Kodak®.



(a)



(b)

**Figura 1.1** – *Imagens de algumas aplicações de polímeros condutores na eletrônica orgânica. (a) imagem feita por scanner e digitalizada por uma matriz de fotodiodos orgânicos [19]. (b) Display de OLEDs em uma câmera fotográfica digital fabricada e comercializada pela Kodak®.*

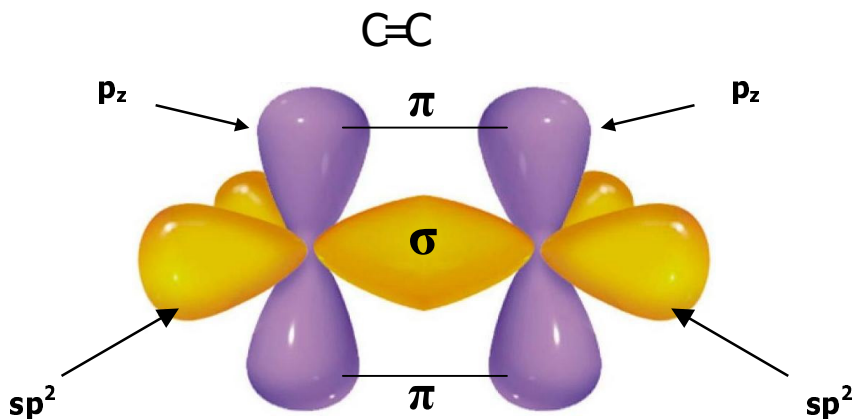
Os polímeros condutores pertencem à classe dos **polímeros conjugados**, onde a principal característica é a alternância de ligações simples e duplas entre átomos consecutivos de carbono ao longo de toda a cadeia.

<sup>1</sup> dpi: dots per inch (pontos por polegada)

<sup>2</sup> OLED: Organic Light Emitting Diode (Diodo emissor de luz orgânico)

Para entender um sistema conjugado, é necessário entender como os átomos de carbono se comportam em ligações químicas. O estado fundamental do carbono é  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Os elétrons  $1s$  localizam-se mais próximos ao núcleo (elétrons do caroço) e os elétrons  $2s$  e  $2p$  são chamados elétrons de valência (mais externos). Os elétrons de valência sofrem hibridização como consequência da excitação eletrônica de um ou mais elétrons  $2s$  com o orbital  $2p$ . Tais elétrons podem apresentar hibridização  $sp^3$ ,  $sp^2$  ou  $sp$ . A mais comum é a  $sp^3$ , onde todos os elétrons de valência participam de ligações covalentes simples. Nesta configuração, o átomo de carbono possui quatro átomos vizinhos (por exemplo, metano) e as ligações são denominadas "ligações  $\sigma$ ".

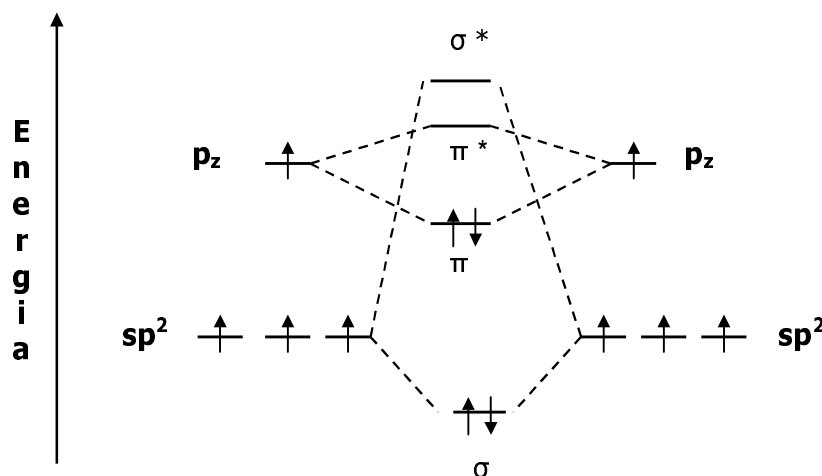
Em polímeros conjugados, a configuração eletrônica de menor energia é aquela onde o átomo de carbono apresenta três orbitais híbridos  $sp^2$  (que acomoda três elétrons-ligação  $\sigma$ ) e um orbital remanescente  $p_z$  perpendicular ao plano que contém os três orbitais  $sp^2$ . A sobreposição entre dois orbitais  $p_z$  de átomos de carbono adjacentes, leva à criação de uma "ligação  $\pi$ ". A figura 1.2 mostra a ligação dupla entre dois carbonos adjacentes, onde a sobreposição de dois orbitais  $sp^2$  forma a ligação  $\sigma$  e os dois orbitais  $p_z$ , a ligação  $\pi$ .



**Figura 1.2** – *Ligação dupla entre dois átomos de carbono. Os orbitais híbridos  $sp^2$  se sobrepõem frontalmente para a formação de uma ligação  $\sigma$  e os dois orbitais remanescentes  $p_z$  formam a ligação  $\pi$  pela aproximação lateral.*

A superposição construtiva das funções de onda dos orbitais que participam de uma ligação produz um orbital molecular ligante e a superposição destrutiva, produz um orbital molecular antiligante (\*). O orbital ligante, em seu estado fundamental, é ocupado por dois elétrons, enquanto que o orbital antiligante permanece vazio [20]. A figura 1.3 representa os níveis de energia para um diagrama de orbitais moleculares de

uma ligação dupla entre carbonos. Nota-se que a diferença em energia entre os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$  é menor que a diferença entre os orbitais  $\sigma$  e  $\sigma^*$ , indicando que as ligações  $\pi$  são mais fracas que as ligações  $\sigma$ .



**Figura 1.3** – Níveis de energia para um diagrama de orbitais moleculares em uma ligação dupla entre carbonos. A diferença em energia é menor em uma ligação  $\pi$ .

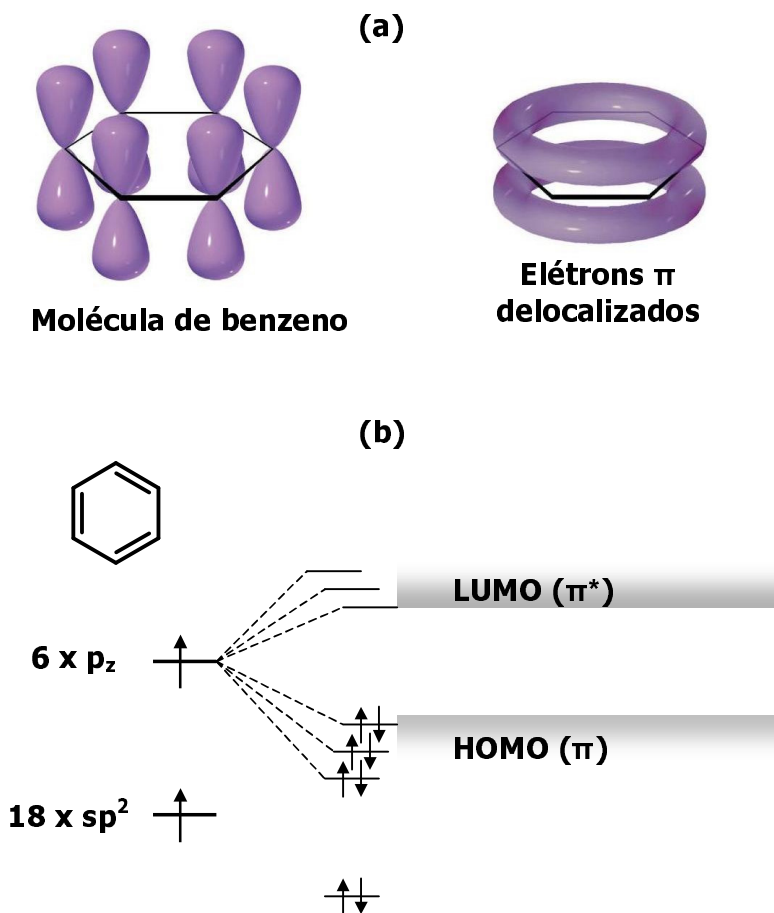
O sistema conjugado mais simples é a molécula de benzeno, composta por três ligações simples e três ligações duplas, representada na figura 1.4 com seu respectivo diagrama de energia dos orbitais moleculares. Como as ligações  $\pi$  são mais fracas que as ligações  $\sigma$ , os elétrons da ligação  $\pi$  estão *delocalizados* no anel aromático, ao contrário dos elétrons da ligação  $\sigma$  que se encontram localizados entre dois átomos de carbono (no estado fundamental). A interação entre os orbitais  $\pi$  produz uma distribuição de estados eletrônicos que se assemelha a uma estrutura de bandas, como pode ser visto no diagrama de energia. O orbital molecular mais alto ocupado (HOMO<sup>3</sup>) está relacionado à ligação  $\pi$  ligante e o orbital molecular mais baixo não ocupado (LUMO<sup>4</sup>) está relacionado à ligação  $\pi^*$  (antiligante).

Em uma cadeia polimérica infinita, a interação entre os orbitais  $\pi$  irá fazer com que o elétron fique totalmente delocalizado na cadeia, ou seja, o elétron pode estar em qualquer ponto da cadeia. Assim, aparecerá uma distribuição contínua de estados e o resultado da interação entre o sistema  $\pi$  irá produzir um diagrama de bandas contínuas. A interação entre orbitais  $\pi$  ligantes (ocupados) produzirá uma banda de valência

<sup>3</sup> HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

<sup>4</sup> LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

(HOMO) e a interação entre orbitais  $\pi$  antiligantes (desocupados) irá produzir uma banda de condução (LUMO). A figura 1.5 representa um sistema simples e idealizado para esta configuração. Trata-se de uma cadeia infinita do polímero PPV (poli p-fenileno vinileno).

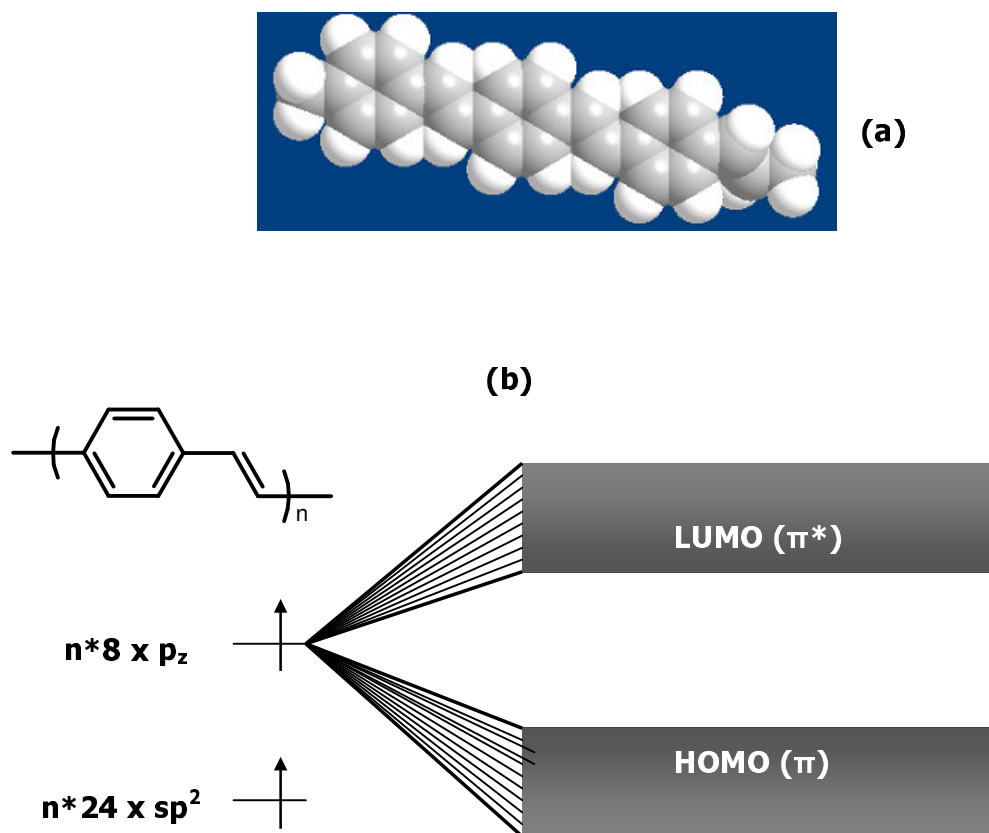


**Figura 1.4** – (a) molécula de benzeno com a representação dos elétrons  $\pi$  delocalizados no anel aromático. (b) diagrama de energia para esta molécula. A interação entre os orbitais  $\pi$  produz uma distribuição de estados eletrônicos que se assemelha à uma estrutura de bandas. (HOMO: equivalente a uma banda de valência, LUMO: equivalente a uma banda de condução).

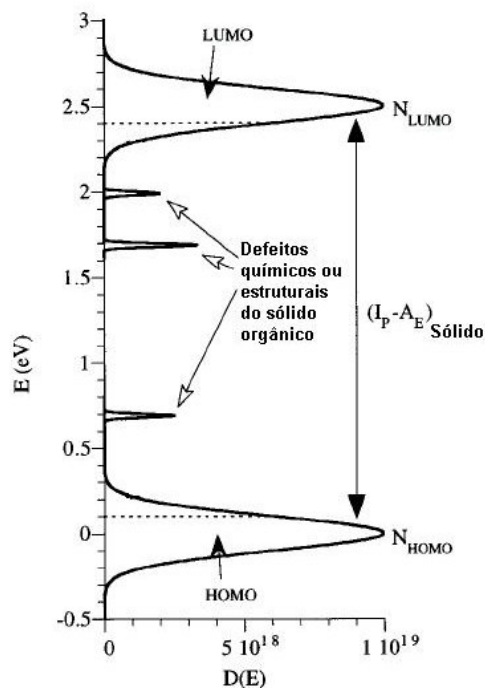
A diferença entre os valores de energia do topo da banda de valência e o fundo da banda de condução irá fornecer o valor de energia do *gap* do material, isto é, o valor de energia da banda proibida. Na maioria dos polímeros conjugados, esta diferença encontra-se entre 1,5 eV e 3,5 eV (que é muito maior que  $kT^5$ ), assim, são freqüentemente chamados de *semicondutores orgânicos*.

<sup>5</sup>  $kT$ : energia relacionada à excitação térmica

É necessário ressaltar, porém, que este sistema de bandas contínuas é uma aproximação para polímeros de cadeias infinitas, onde os efeitos das extremidades e defeitos configuracionais são negligenciados. Diferentemente dos sistemas inorgânicos que apresentam cristalinidade e periodicidade fixa, os polímeros podem apresentar uma distribuição de cadeias com comprimentos diferentes, além de uma morfologia bem desorganizada (sólidos amorfos). Desta forma, uma maneira conveniente de se representar o diagrama de bandas nestes materiais é através da distribuição gaussiana de estados (figura 1.6) [21].



**Figura 1.5** – (a) estrutura de uma cadeia de PPV. (b) formação de bandas contínuas. Os elétrons em uma cadeia infinita de PPV estão totalmente delocalizados e irão produzir uma distribuição contínua de estados, resultando em um diagrama de bandas contínuas. A interação entre orbitais  $\pi$  ligantes (ocupados) produzirá uma banda de valência (HOMO) e a interação entre orbitais  $\pi$  antiligantes (desocupados) irá produzir uma banda de condução (LUMO).



**Figura 1.6** – Diagrama da densidade de estados para um sólido semicondutor orgânico. A distribuição gaussiana de estados é uma maneira conveniente para se representar a estrutura de bandas em um semicondutor orgânico.  $(I_p - A_E)$ : diferença em energia entre o potencial de ionização e a afinidade eletrônica que fornece o gap do material. [21]

Outro ponto importante é o transporte de cargas. Em materiais eletrônicos cristalinos (metais, semicondutores), a condução elétrica é diferente daquela de materiais amorfos como os polímeros. Os elétrons em uma rede cristalina estão livres e se movem em um potencial periódico, sendo conhecidos como “elétrons Bloch”. Estes elétrons possuem estados estacionários como consequência da periodicidade do potencial e são estendidos, delocalizados em todo o cristal [22].

Em semicondutores orgânicos amorfos, estados localizados distribuídos de forma randômica surgem devido ao potencial no qual o elétron se move ser desordenado [23]. O transporte de elétrons entre estes estados localizados é feito através do tunelamento quântico assistido por fônons<sup>6</sup>, conhecido por “hopping” [24]. A figura 1.7 mostra um diagrama esquemático de uma estrutura de bandas com estados localizados no *gap*, distribuídos randomicamente em espaço e em energia. O nível de energia de Fermi se encontra no centro do *gap*, os estados abaixo deste nível estão ocupados e os estados

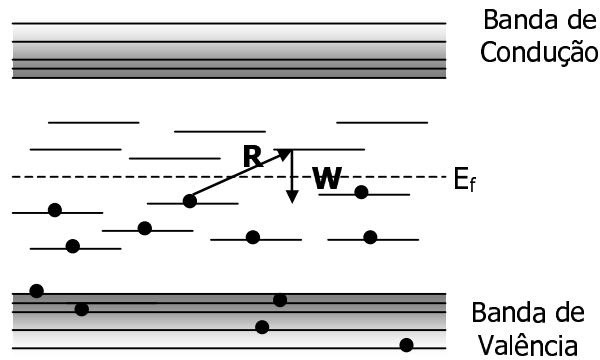
<sup>6</sup> fônon: um quantum de vibração da rede em um sólido



acima deste nível estão vazios. Os elétrons irão tunelar de sítios ocupados para sítios vazios, na maioria das vezes para sítios de mais alta energia, com a ajuda de fônons. A dependência da condutividade por hopping com a temperatura é explicada pela teoria VRH<sup>7</sup>. Em altas temperaturas, mais fônons estão disponíveis para assistir uma transição para níveis de mais alta energia. Quando a temperatura diminui, menos fônons estão disponíveis e estados energeticamente acessíveis tornam-se raros, diminuindo a probabilidade de tunelamento e, assim, diminuindo a condutividade. Conseqüentemente, a distância média para uma transição por hopping diminui. Como a probabilidade de tunelamento diminui exponencialmente com a distância, a condutividade também diminui. A expressão da condutividade em função da temperatura é dada por:

$$\sigma = \sigma_0(T) \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{1+d}} \right] \quad (1.1.1)$$

onde  $d$  é a dimensão do sistema onde o processo de hopping ocorre (1=unidimensional, 2=bidimensional, etc),  $\sigma_0$  está relacionado com a distância média de hopping, a densidade eletrônica de estados no nível de energia de Fermi e a frequência de fônon. A temperatura característica  $T_0$  está relacionada com o inverso do comprimento de localização e a densidade eletrônica de estados no nível de Fermi.



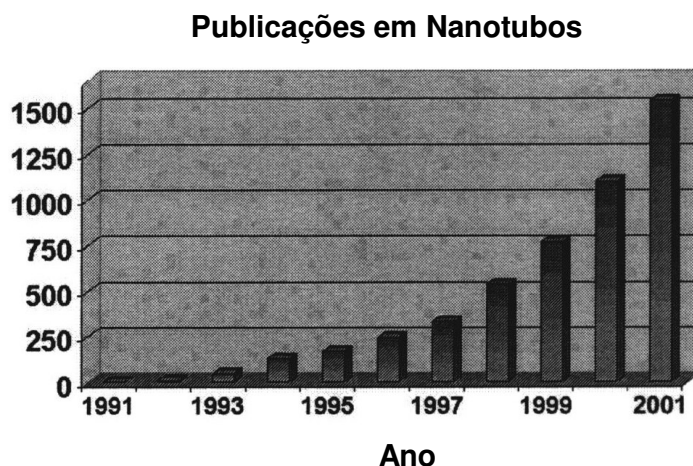
**Figura 1.7** – Esquema de níveis eletrônicos de um sólido desordenado para demonstrar a condutividade por hopping.  $E_f$ : Energia de Fermi,  $R$ : distância espacial entre os estados,  $W$ : distância energética entre os estados.

<sup>7</sup> VRH: Variable Range Hopping

## 1.2 Nanotubos de Carbono

Nanotubos de carbono são considerados como uma nova classe de carbono puro, que podem ser visualizados como redes hexagonais de carbono enroladas (folhas de grafite, ou grafenos) e fechadas por anéis pentagonais de carbono. As estruturas formadas apenas por uma folha de grafeno são denominadas “nanotubos de camada simples” (SWNT<sup>8</sup>) e aquelas que apresentam planos de grafite concêntricos são denominadas “nanotubos de múltiplas camadas” (MWNT<sup>9</sup>) [25].

As pesquisas em nanotubos de carbono iniciaram-se em 1991, quando Iijima, usando microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTM) e difração de elétrons, detectou a existência de SWNTs e MWNTs em uma matriz de carbono amorfo [26]. Desde então, a pesquisa nesta área cresce exponencialmente. A figura 1.8 mostra o crescimento do número de publicações em nanotubos de carbono por ano em 10 anos. Alguns exemplos de aplicações que incluem o uso de nanotubos podem ser citados como: pontas em microscopia de varredura por tunelamento (STM) [27], capacitores eletroquímicos de alta potência [28], sensores químicos [29], nanocompósitos [30-32], dispositivos opto-eletrônicos [33-37], entre outros.



**Figura 1.8** – Gráfico do crescimento exponencial do número de publicações em nanotubos de carbono no período de 1991-2001. Dados extraídos de “Science Citation (ISI)”. [25]

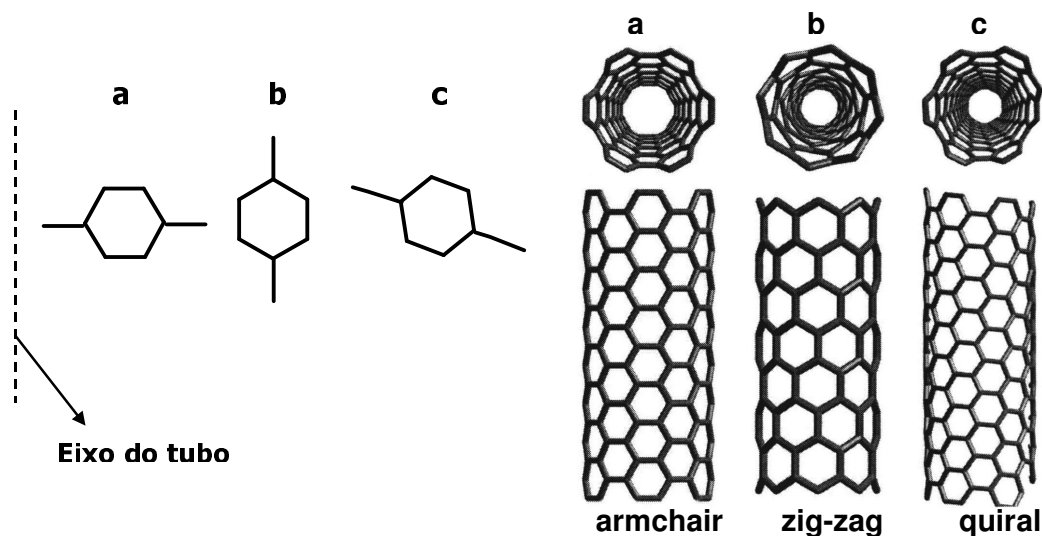
<sup>8</sup> SWNT: Single walled nanotube

<sup>9</sup> MWNT: Multi walled nanotube

No início dos anos 90, dois grupos de pesquisa calcularam propriedades eletrônicas de SWNTs pela primeira vez [38,39]. Tais resultados previam que os SWNTs poderiam ser metálicos ou semicondutores, dependendo da quiralidade (a maneira de como os hexágonos estão arranjados ao longo do eixo tubular) e do diâmetro [37,38]. Ao final da década, estas características particulares foram comprovadas experimentalmente [40,41].

### 1.2.1 A Estrutura

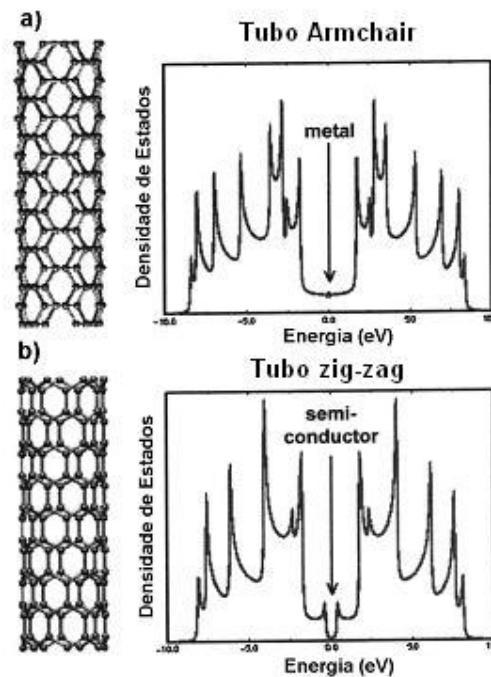
Teoricamente é possível construir uma estrutura tubular de carbono enrolando uma folha de grafeno hexagonal que leva a estruturas “não-quiral” e quiral (figura 1.9). Na geometria não-quiral, as estruturas hexagonais, localizadas do topo ao fundo do tubo, estão sempre paralelas ao eixo tubular (essas configurações são chamadas “armchair” e “zig-zag”). Todas as outras conformações nas quais as ligações de carbono formam um ângulo diferente de  $90^\circ$  ou  $0^\circ$  em relação ao eixo do tubo, são conhecidas como estruturas quirais (figura 1.9c).



**Figura 1.9**–Modelos moleculares de SWNTs exibindo diferentes quiralidades: (a) configuração armchair, (b) arranjo zig-zag e (c) conformação quiral.

Matematicamente, é possível determinar o diâmetro tubular assim como propriedades eletrônicas dos nanotubos SWNT através da quiralidade [25]. Estudos

teóricos em propriedades eletrônicas indicam que todos os nanotubos armchair são metálicos e os zig-zag metálicos ou semicondutores [39]. É impressionante que SWNTs podem ser metálicos ou semicondutores dependendo da quiralidade, embora não exista diferença nas ligações químicas entre os átomos de carbono no tubo e a ausência de impurezas ou dopagens. Esta propriedade singular dos nanotubos é causada pelo confinamento quântico dos elétrons normais ao eixo do nanotubo. Na direção radial, os elétrons estão confinados pela espessura da monocamada da folha de grafeno. Conseqüentemente, elétrons podem se propagar somente ao longo do eixo tubular [25]. A figura 1.10 mostra um cálculo teórico para a densidade de estados (DOS) de uma estrutura armchair e uma estrutura zig-zag, indicando características metálica e semicondutora. Os picos mostrados nas densidades de estados (DOS) são conhecidos como “singularidades de van Hove” e são o resultado da condução quântica unidimensional que não está presente em um cristal infinito de grafite [42].



**Figura 1.10** – Cálculo teórico para a densidade de estados (DOS) exibindo a banda de valência (valores negativos), banda de condução (valores positivos) e energia de Fermi ( $E_F$ ; centrada em 0 eV) para (a) um tubo armchair metálico que apresenta estados eletrônicos em  $E_F$  (característica de um metal); (b) tubo zig-zag revelando comportamento semicondutor causado pelo gap de energia entre a banda de valência e a banda de condução (características de semicondutores). Os picos mostrados nas DOS dos tubos são chamados singularidades de van Hove e são o resultado da condução quântica unidimensional, a qual não está presente em um cristal infinito de grafite.[25]

### 1.2.2 Processos de Síntese

Nanotubos de carbono (SWNT ou MWNT) podem ser produzidos através de várias técnicas: descarga de corrente [43], vaporização a laser em alvos de grafite [44], eletrólise [45], pirólise de hidrocarbonetos sobre metais (também conhecida por “deposição de vapor químico” - CVD<sup>10</sup>) [25,46], produção solar [47]. A síntese utilizada na produção de nanotubos de carbono para esta dissertação é uma das novas técnicas de obtenção de nanotubos MWNT preenchidos com óxido de ferro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), baseada na pirólise da molécula de ferroceno (processo CVD) [46]. Uma descrição mais detalhada da síntese é feita no capítulo 2.

### 1.2.3 Propriedades Elétricas

As primeiras medidas elétricas feitas em nanotubos de carbono foram realizadas em 1994 e o resultado mostrou uma dependência da resistência elétrica com a temperatura em amostras de MWNTs aglomerados. Mais tarde, outros autores realizaram medidas em MWNTs dispostos em eletrodos coplanares, observando um comportamento elétrico termicamente ativado [25]. Estudos mais recentes em amostras de nanotubos alinhados [48] mostraram que o material comporta-se como hastes condutoras e exibem anisotropia com relação às propriedades de transporte em diferentes configurações de alinhamento [48].

Estudos sobre as propriedades elétricas em diferentes amostras de MWNT dependem fortemente do método de preparação utilizado [25]. Uma das melhores maneiras na determinação do mecanismo de condutividade em MWNTs e SWNTs é a medida direta através da técnica de 4 pontas (ou 2 pontas) em tubos individuais cristalinos [49]. Resultados mostraram que tubos individuais MWNT exibem propriedades únicas em condutividade que podem levar a ambos comportamentos metálico e semicondutor (resistividades em 300 K de  $\sim 1,2 \times 10^{-4} - 5,1 \times 10^{-6}$  ohm.cm; energias de ativação < 300 meV para tubos semicondutores) [49]. Estes resultados foram os primeiros a sugerir que diferenças na geometria (p.ex., defeitos, quiralidade, diâmetros, etc.) e grau de cristalinidade (perfeição hexagonal da rede) das estruturas tubulares são

---

<sup>10</sup> CVD: Chemical Vapour Deposition

fatores relevantes nas respostas elétricas dos nanotubos de carbono. Algumas medidas feitas em aglomerados de SWNTs mostraram comportamento metálico com resistividades da ordem de  $0,34 \times 10^{-4}$  e  $1,0 \times 10^{-4}$  ohm.cm [50].

### 1.3 Dispositivos Fotovoltaicos

Dispositivos fotovoltaicos convertem luz em sinal elétrico. Existem vários fenômenos que possibilitam a fabricação de um dispositivo fotovoltaico. O primeiro a ter importância tecnológica foi o efeito fotoelétrico, descrito por Einstein no final do século XIX. Ele é a base de operação das tradicionais células fotoelétricas, feitas de um bulbo a vácuo contendo um fotocátodo e um anodo, aos quais é aplicada uma tensão externa (positiva no anodo). Quando os fótons incidem no fotocátodo, os elétrons emitidos pelo efeito fotoelétrico são acelerados para o anodo, produzindo uma corrente elétrica [51]. Os dispositivos fotovoltaicos estão divididos em duas classes, que dependem da aplicação tecnológica: fotodiodos / fotodetectores para a detecção de luz e células solares para conversão de energia luminosa em energia elétrica.

#### 1.3.1 Breve histórico

A descoberta do efeito fotovoltaico normalmente é atribuída a Becquerel, que detectou corrente elétrica quando eletrodos de platina cobertos com brometo de prata ou cloreto de prata foram iluminados em solução aquosa (estritamente falando, este é um efeito *foto-eletroquímico*). Smith e Adams fizeram os primeiros relatórios em fotocondutividade, em 1873 e 1896, respectivamente, trabalhando com o selênio. Antraceno foi o primeiro composto orgânico, no qual a fotocondutividade foi observada por Pochettino em 1906 e Volmer em 1913. No final dos anos 50 e 60, o potencial de uso de materiais orgânicos como fotorreceptores em sistemas de imagem foram reconhecidos. O interesse científico, assim como o potencial de comercialização, levou ao aumento das pesquisas em fotocondutividade. No início dos anos 60, foi descoberto que muitos corantes, como azul de metileno, possuíam propriedades semicondutoras. Mais

tarde, estes corantes foram os primeiros materiais orgânicos a exibirem efeito fotovoltaico. O efeito foi observado também em várias moléculas biológicas importantes como carotenos, clorofilas e outras porfirinas, assim como em algumas estruturas de ftalocianinas. [52]

No decorrer dos anos, a pesquisa em dispositivos fotovoltaicos orgânicos aumentou, principalmente pelo interesse da transformação de energia solar em elétrica com o uso de materiais de fácil processabilidade e baixo custo. Atualmente, diversos dispositivos fotovoltaicos feitos com material orgânico (principalmente polímeros conjugados) ou misturas de materiais orgânicos, têm apresentado bons resultados em eficiência [15,18,53-55].

### 1.3.2 Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos – Princípio de Operação

Um dispositivo fotovoltaico orgânico utiliza basicamente um semicondutor orgânico (geralmente polímeros conjugados) como camada fotossensível, disposto entre dois materiais condutores (eletrodos), com diferentes valores de função trabalho (figura 1.11). Um dos eletrodos deve ser (semi) transparente para permitir a entrada de luz no dispositivo. Geralmente, óxido de estanho TO<sup>11</sup> e variações com dopagens de flúor FTO<sup>12</sup> ou índio ITO<sup>13</sup> são utilizados. O segundo eletrodo geralmente é de alumínio (metais como cálcio, magnésio e ouro também podem ser utilizados).

Sob incidência de luz na camada fotossensível, um elétron é promovido do nível de energia do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) para o nível do orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO), pela absorção de um fóton. Assim, uma “falta de elétron” (ou buraco) no nível HOMO e o elétron do nível LUMO formam um par de portadores de carga, o *éxciton* (figura 1.11). O conceito de éxcitons é bem conhecido no campo de semicondutores. Para materiais inorgânicos, o éxciton é definido como um par elétron-buraco ligado por uma atração de Coulomb (éxciton Wannier) [22]. Em cristais moleculares, o éxciton pode ser considerado como uma ligação par elétron-buraco em uma unidade molecular (éxciton molecular, ou éxciton Frenkel). Em polímeros conjugados, os éxcitons são muito importantes nos processos de luminescência e fotogeração de portadores de cargas. A seguir será mostrado que o funcionamento de

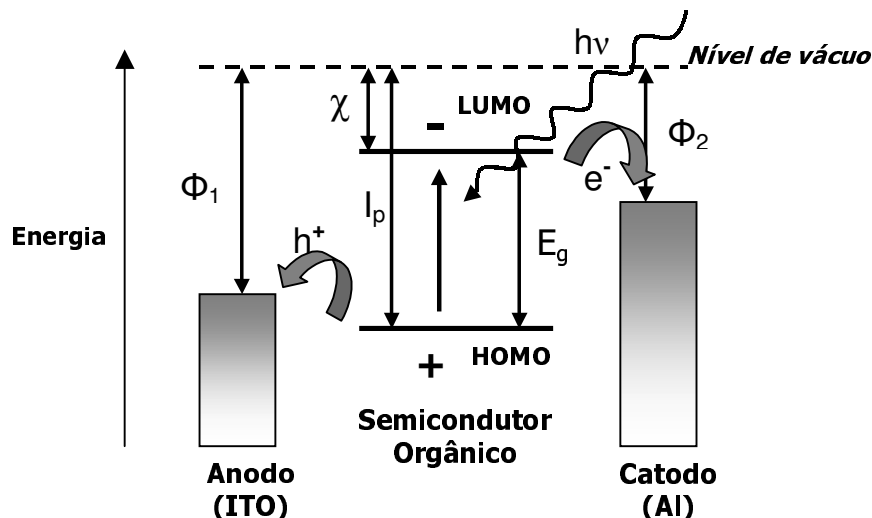
---

<sup>11</sup> TO: Tin Oxide

<sup>12</sup> FTO: Tin Oxide doped with Fluorine

<sup>13</sup> ITO: Indium Tin Oxide

um dispositivo fotovoltaico orgânico inicia-se pela fotogeração de cargas e sua eficiência está relacionada com processos de dissociação e difusão do éxciton no interior do dispositivo.



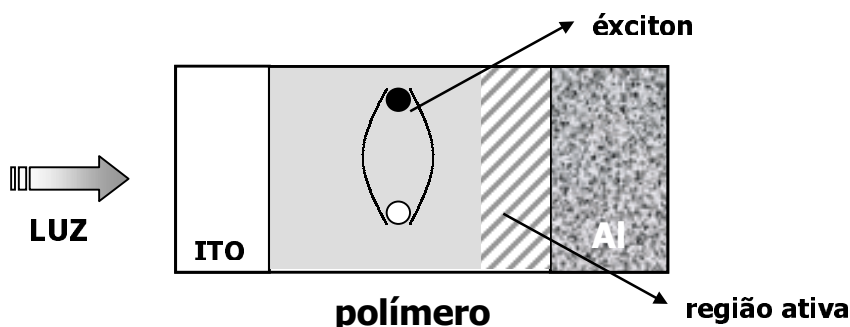
**Figura 1.11** – Diagrama de níveis de energia para um dispositivo fotovoltaico orgânico. Sob irradiação, um elétron ( $e^-$ ) é promovido ao nível LUMO deixando um buraco ( $h^+$ ) no nível HOMO (criação do éxciton). Elétrons são coletados pelo cátodo e buracos, pelo ânodo.  $\Phi_1/\Phi_2$ : funções trabalho do anodo (ITO) e catodo (Al, respectivamente,  $\chi$ : eletroafinidade,  $l_p$ : potencial de ionização,  $E_g$ : energia do gap óptico. [52]

Para que exista corrente elétrica, no entanto, é necessário que o éxciton seja dissociado na forma de cargas livres e estas cargas sejam coletadas pelos eletrodos. Este processo fornece a *fotocorrente* (geração da corrente elétrica pela absorção de luz). A dissociação do éxciton é um processo que ocorre em regiões de alto campo elétrico, normalmente encontradas próximas às interfaces polímero/metalo, ou em outros centros de dissociação, como por exemplo, átomos de oxigênio que atuam como armadilha para elétrons [56].

Embora os polímeros conjugados apresentem altos coeficientes de absorção ( $> 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ), somente uma pequena fração da luz absorvida irá contribuir para a fotocorrente, basicamente nas regiões onde os éxcitons são criados e podem difundir até o eletrodo metálico. O tamanho desta região próxima à interface é dado pelo



comprimento de difusão do éxciton e é chamada de *região ativa* do dispositivo (área destacada da figura 1.12).



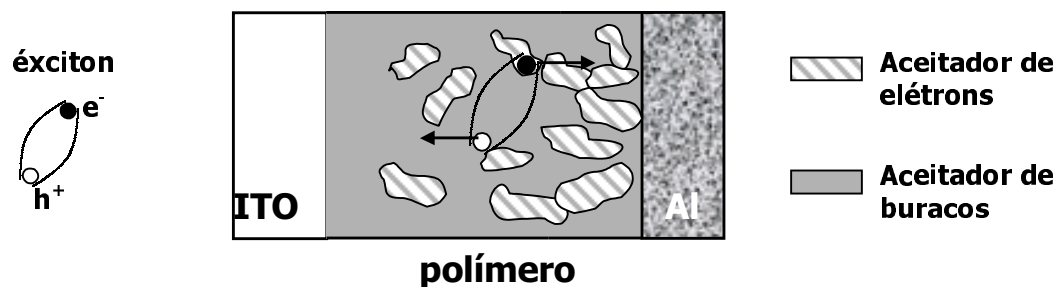
**Figura 1.12-** Seção transversal de um dispositivo ITO/polímero/Al que mostra a região ativa, próxima à interface polímero/metal (área destacada).

O comprimento de difusão do éxciton em polímeros conjugados é muito pequeno e da ordem de 10 nm, sendo assim, a espessura da camada polimérica deve ser da ordem de dezenas de nanômetros. Dispositivos mais espessos têm suas eficiências comprometidas pelo transporte de cargas, devido à alta resistência da camada e ao *efeito de filtro* causado pela absorção da luz dentro da camada fora da região ativa [57].

O comportamento fotovoltaico dos dispositivos baseados em polímeros de uma camada não é muito eficiente, principalmente pelas limitações inerentes ao mecanismo de formação da fotocorrente e posterior transporte das cargas. É necessário “arrastar” os éxcitons gerados na camada polimérica até a interface polímero/metal, onde ocorre a dissociação e contribuição para a fotocorrente, já na forma de cargas livres. Seguindo este raciocínio, poder-se-ia aumentar a dissociação dos éxcitons dentro do polímero caso houvesse regiões dentro do material (interior da camada polimérica) que se comportassem como a interface polímero/metal.

Estas interfaces dentro da camada ativa podem ser criadas com o uso da mistura de dois materiais com uma diferença considerável no valor de eletroafinidade, formando uma rede de *heterojunções*. Neste caso, um material comporta-se como doador de elétrons e o outro como aceitador, facilitando a dissociação dos éxcitons nas interfaces distribuídas através da camada ativa [16,58-60].

A figura 1.13 mostra como a dissociação do éxciton e a coleta de cargas podem ser melhoradas utilizando uma mistura de dois materiais na camada ativa de um dispositivo fotovoltaico.



**Figura 1.13** - Seção transversal de um dispositivo fotovoltaico, onde uma mistura de dois materiais com diferentes eletroafinidades compõe a camada ativa. A dissociação do exciton ocorre nas interfaces entre os materiais, podendo melhorar a eficiência em fotocorrente.

Dispositivos eficientes têm sido feitos com misturas de polímeros conjugados e materiais da classe dos *fulerenos*, onde a molécula semicondutora " $C_{60}$ " é um ótimo exemplo [15,18,53,60-61]. Semelhante a uma bola de futebol, a molécula apresenta altos valores de eletroafinidade e é capaz de "aceitar" 6 elétrons de uma só vez.

Como visto na seção anterior, os nanotubos de carbono são estruturas nanométricas que apresentam características elétricas interessantes. Várias aplicações tecnológicas foram propostas e demonstradas. Alguns estudos têm demonstrado resultados promissores em dispositivos fotovoltaicos baseados em compósitos de polímeros e nanotubos de carbono de uma camada (SWNT) [34,62]. Desta forma, os nanotubos de carbono são uma nova alternativa para a construção de dispositivos fotovoltaicos, onde se utiliza misturas de polímeros e materiais aceptadores de elétrons. Neste trabalho, foram construídos dispositivos com misturas de polímero e uma nova classe de nanotubos de carbono de múltiplas camadas (MWNT), que são preenchidos com óxido de ferro ( $Fe_3O_4$ ). A influência dos nanotubos no desempenho dos dispositivos será discutida no capítulo 3.

### 1.3.3 Caracterização do dispositivo

Algumas características são importantes na determinação da eficiência de um dispositivo fotovoltaico que permitem a comparação entre dispositivos fabricados com diferentes materiais. A partir do espectro dinâmico, ou resposta espectral, e das curvas características  $J \times V$  são determinadas quantidades como eficiência quântica externa (IPCE%), tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), corrente de curto circuito ( $I_{sc}$ ), fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão de potência ( $\eta$ ).

#### ***Eficiência Quântica Externa (IPCE%)***

A resposta espectral, ou espectro dinâmico, é obtido pela medida da resposta elétrica do dispositivo sob iluminação monocromática em vários comprimentos de onda, sem tensão aplicada, ou seja, é a medida da densidade de fotocorrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ). A razão entre a fotocorrente medida e a intensidade de luz monocromática que incide na amostra é dada pela eficiência quântica externa IPCE<sup>14</sup>. Esta quantidade é o balanço entre o número de portadores de carga que contribuem para a fotocorrente pelo número de fótons que incide na camada fotossensível em cada comprimento de onda.

O IPCE é dado por:

$$IPCE\% = 1240 \frac{J_{sc}}{I_0 \lambda} \quad (1.3.1)$$

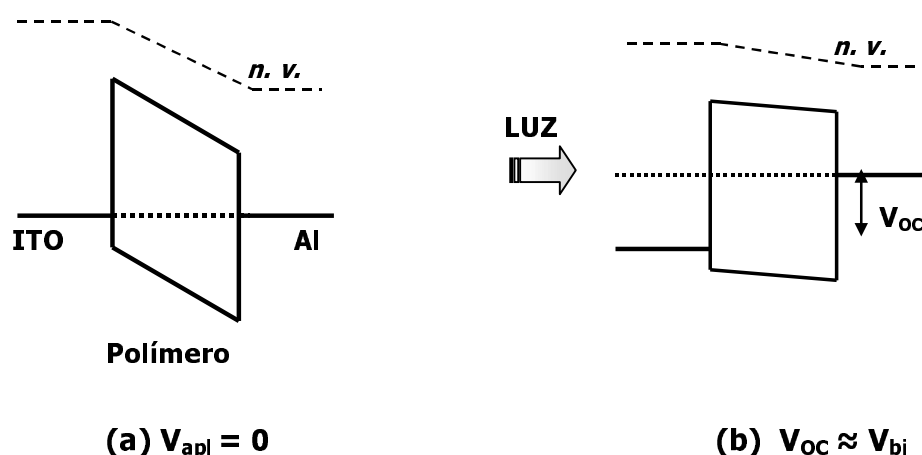
Onde  $J_{sc}$  é a densidade de fotocorrente dada em  $\mu A/cm^2$ ,  $\lambda$  é o comprimento de onda em nm,  $I_0$  a intensidade da luz incidente em  $W/m^2$  e 1240 é o fator de conversão de energia em comprimento de onda.

---

<sup>14</sup> IPCE: Incident Photon Converted in Electron efficiency

### ***Tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) e corrente de curto circuito ( $I_{sc}$ )***

Quando os materiais (eletrodos e polímero) são colocados em contato, existe um balanceamento de cargas entre os materiais de diferentes funções trabalho até que se atinja o equilíbrio. Nesta situação, existe um nivelamento da energia de Fermi dos eletrodos e um campo elétrico é criado no interior do dispositivo (figura 1.14a). Em um dispositivo sob iluminação, depois da dissociação dos éxcitons, as cargas são transportadas aos eletrodos seguindo o campo interno que irá aumentar a energia (potencial químico) do eletrodo de menor função trabalho (Al) e diminuir a energia de Fermi do eletrodo de maior função trabalho (ITO), quase atingindo condição de banda plana, criando uma diferença de potencial chamada “tensão de circuito aberto” ( $V_{oc}$ )<sup>15</sup>(figura 1.14b).



**Figura 1.14** – Diagrama esquemático que mostra um dispositivo fotovoltaico ITO/Polímero/Al no escuro com o alinhamento dos níveis de Fermi (a) e sob iluminação, a tensão de circuito aberto é aproximadamente o valor do potencial de built in em temperatura ambiente. *n.v.*: nível de vácuo.

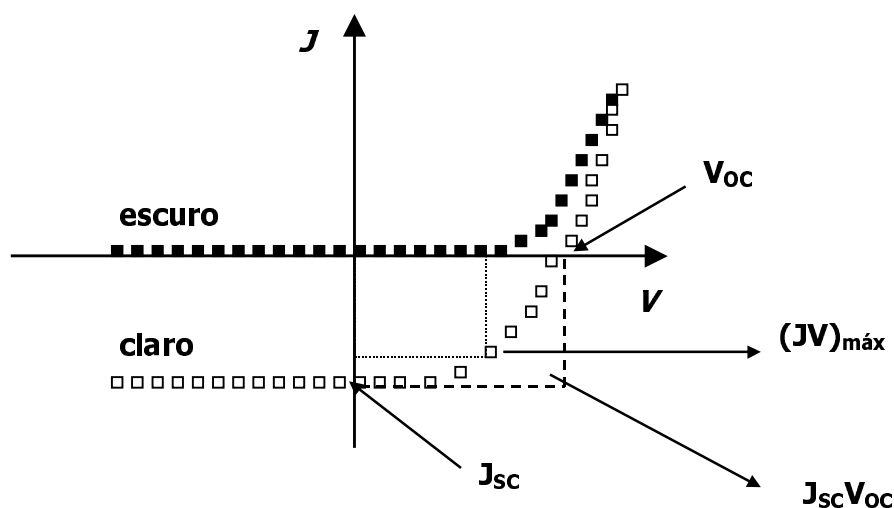
Em baixas temperaturas, a iluminação poderá trazer a condição de banda plana e a tensão de circuito aberto será igual ao potencial de *built in* ( $V_{bi}$ ). Este potencial é definido como a diferença de função trabalho entre os eletrodos, ou seja, o potencial intrínseco do dispositivo. Em temperatura ambiente, a condição de banda plana não é totalmente atingida e uma pequena correção deve ser adicionada ao  $V_{oc}$  para se obter  $V_{bi}$  [63].

<sup>15</sup>  $V_{oc}$  : “OC” = open circuit

O máximo valor de corrente elétrica que atravessa o dispositivo sob iluminação quando nenhuma tensão externa é aplicada, é determinado pela corrente de curto circuito ( $I_{SC}$ )<sup>16</sup>. Esta quantidade resulta do campo interno criado pelos eletrodos e das propriedades de transporte do material.

### **Curvas características $J \times V$**

A resposta elétrica de cada dispositivo fotovoltaico é obtida através de curvas características de densidade de corrente versus tensão aplicada ( $J \times V$ ). A figura 1.15 mostra uma curva característica para um dispositivo no escuro e sob iluminação. A tensão de circuito aberto ( $V_{OC}$ ) e a densidade de corrente de curto circuito ( $J_{SC}$ ) estão representadas na curva sob iluminação. Observa-se uma assimetria em relação ao primeiro e segundo quadrante da corrente elétrica no escuro. Esta assimetria é característica para o comportamento de diodos com eletrodos de diferentes funções trabalho e a curva representativa recebe o nome de "retificadora". Este fenômeno pode ser explicado pela análise do diagrama de bandas simplificado, apresentado a seguir.



**Figura 1.15** – Curva característica  $J \times V$  de um dispositivo fotovoltaico orgânico no escuro e sob iluminação, mostrando corrente de curto circuito ( $J_{SC}$ ) e tensão de circuito aberto ( $V_{OC}$ ). No escuro, a curva recebe o nome de "retificadora". Sob iluminação, a curva é baixada pela corrente de curto circuito.

<sup>16</sup>  $I_{SC}$  : "SC" = short circuit

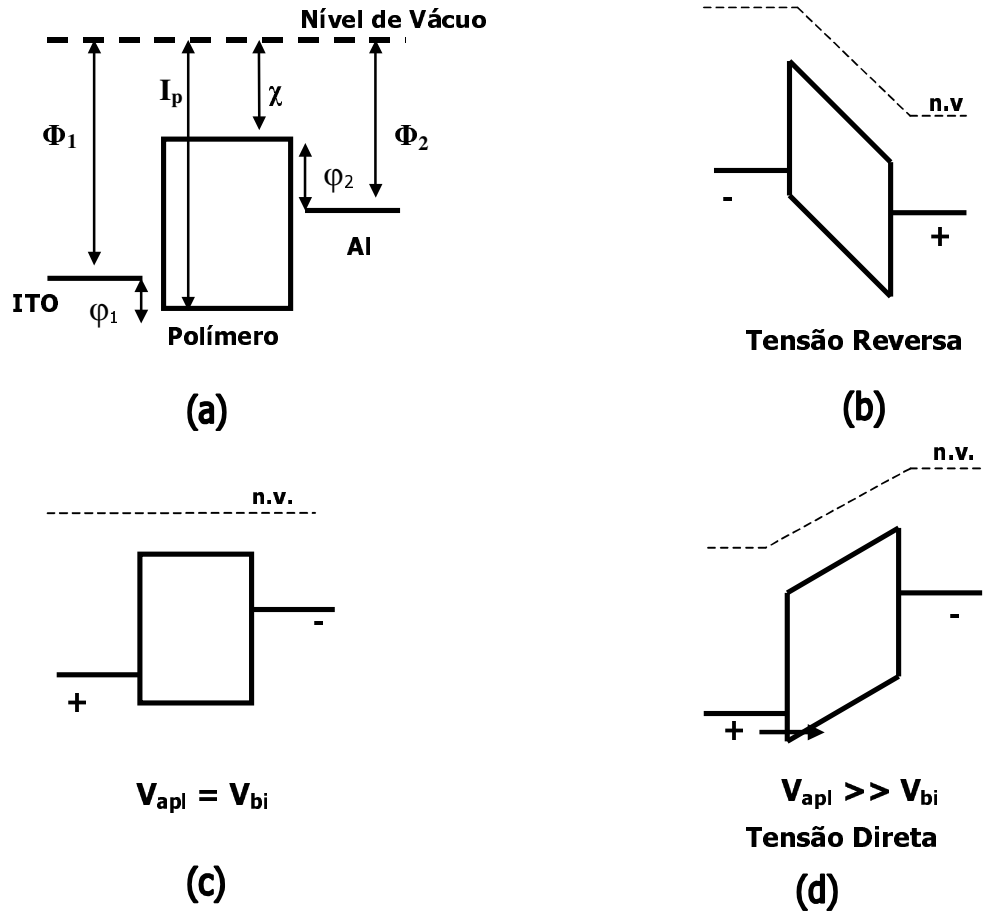
A figura 1.16 representa os níveis de energia para os materiais (ITO e Al como eletrodos e um polímero semiconductor como camada fotossensível), antes do contato (a), em tensão reversa aplicada (b), quando a tensão aplicada é igual ao potencial de *built-in* (c) e quando a tensão aplicada é maior que o potencial de *built-in* (d). A situação em que os materiais estão em contato foi representada na figura 1.14.

A linha tracejada na figura 1.16 (a) representa o *nível de vácuo* (*n. v.*). Neste nível, considera-se a energia igual a zero e a partir dele calcula-se os valores de energia para a função trabalho dos metais –  $\Phi$  -(condutores), o potencial de ionização -  $I_p$  - (energia do HOMO ao n.v.) e afinidade eletrônica –  $\chi$  - (energia do LUMO ao n.v.) para os polímeros (semicondutores). A diferença entre o potencial de ionização e a afinidade eletrônica fornece o valor da energia do *gap* do material. As alturas de barreira para injeção de buracos e de elétrons estão representadas por  $\phi_1$  e  $\phi_2$ , respectivamente.

Em tensão reversa aplicada (correspondente ao segundo quadrante), o ITO é polarizado negativamente e o alumínio, positivamente. Desta forma, as alturas de barreira para injeção de elétrons pelo ITO e injeção de buracos pelo alumínio são altas o suficiente para impedirem a geração de corrente elétrica no dispositivo (figura 1.16 (b)). Assim, o diodo não conduz corrente elétrica em tensão reversa.

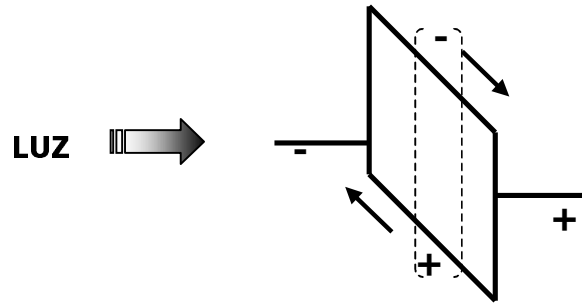
À medida que se aplica tensão direta ao dispositivo (em sentido ao primeiro quadrante, ITO polarizado positivamente e Al, negativamente), ocorrerá a situação onde o potencial aplicado irá igualar-se ao potencial de *built-in* ( $V_{bi}$ ) e a condição de banda volta a ser plana, como representado em (c).

Após este valor, com o aumento da polarização positiva do ITO e negativa do alumínio ( $V_{apl} \gg V_{bi}$ ), aparece uma corrente elétrica que é favorecida pela injeção de buracos do ITO para o nível HOMO do polímero, figura 1.16 (d).



**Figura 1.16** – Diagrama de bandas simplificado para um dispositivo onde os eletrodos são o ITO e alumínio e a camada ativa composta por um polímero semicondutor. (a) materiais antes do contato; (b) em tensão reversa aplicada, diodo retificador; (c) tensão direta aplicada igual ao potencial de built-in; (d) com o aumento da polarização, surge a corrente elétrica em tensão direta.  $\Phi_1/\Phi_2$ : funções trabalho dos eletrodos,  $I_p$ : potencial de ionização e  $\chi$ : afinidade eletrônica do polímero,  $\phi_1/\phi_2$ : alturas de barreira para injeção de buracos e elétrons respectivamente, n.v.: nível de vácuo.

A criação de portadores de carga pela absorção de luz gera uma corrente elétrica em tensão reversa aplicada (figura 1.15). Na figura 1.16(b) está representada a situação em diagramas de energia em que a tensão reversa é aplicada (ITO polarizado negativamente e alumínio, positivamente). Com a criação de éxcitons pela absorção de luz (buracos no nível HOMO e elétrons no nível LUMO) e posterior dissociação, o campo elétrico interno à camada foto sensível irá favorecer o transporte das cargas aos eletrodos, gerando a fotocorrente (figura 1.17).



**Figura 1.17** – Diagrama de banda simplificado que mostra a geração da fotocorrente sob iluminação e em tensão reversa aplicada.

### ***Fator de Preenchimento (FF) e Eficiência de Conversão de Potência ( $\eta$ )***

Dependendo da aplicação de um dispositivo fotovoltaico, um dos interesses é a potência elétrica extraída do sistema e a quantidade analisada é a *eficiência de conversão de potência* ( $\eta$ ), que é a razão entre a potência elétrica máxima gerada pela célula ( $P$ ) pela potência de luz incidente ( $P_{in}$ ). Para isto, é necessário que o dispositivo apresente valores razoáveis de tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) e densidade de corrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ), como será visto a seguir.

O fator de preenchimento FF é a quantidade máxima de energia elétrica extraída da célula, ou seja, é a razão entre a potência máxima fornecida pelo dispositivo e a potência nominal do mesmo. Na figura 1.15, o fator de preenchimento é dado pela razão entre as áreas do retângulo menor (correspondente ao máximo em energia que a célula fornece) pela área do retângulo maior (potência ideal ou nominal do dispositivo). A expressão para FF é dada por:

$$FF = \frac{(JV)_{\max}}{J_{sc} V_{oc}} \quad (1.3.2)$$

Onde  $J$  e  $V$  são valores para densidade de corrente e tensão aplicada que maximizam o produto.

Para o cálculo da eficiência de conversão de potência, tem-se:

$$\eta = \frac{P}{P_{in}} = \frac{(JV)_{\max}}{I_0} \quad (1.3.3)$$



Onde  $I_0$  é a intensidade de luz incidente no dispositivo. Em termos do fator de preenchimento (FF), a expressão para o cálculo de  $\eta$  fica:

$$\eta = FF \frac{J_{sc} V_{oc}}{I_0} \quad (1.3.4)$$

## CAPÍTULO 2

### PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo apresenta os materiais e a metodologia utilizada para a construção e a caracterização dos dispositivos fotodetectores desde a preparação dos filmes às medidas ópticas, elétricas e morfológicas.

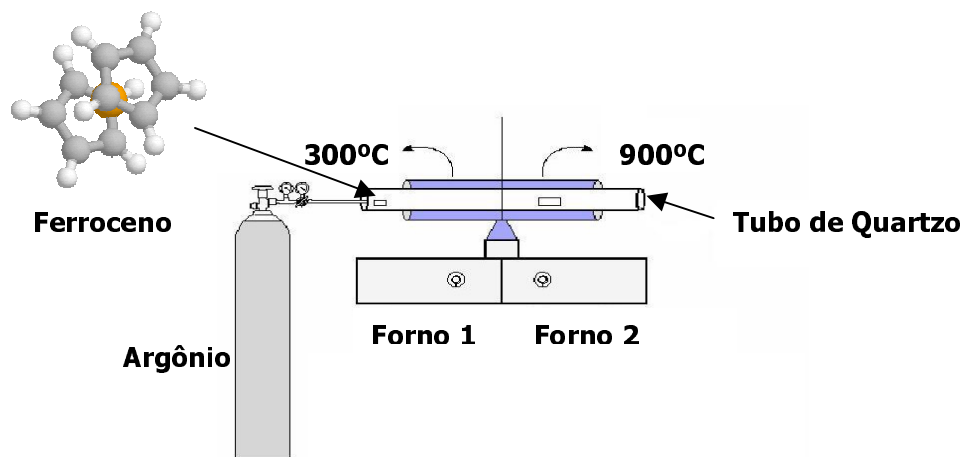
#### 2.1 Materiais

##### Nanotubos de Carbono

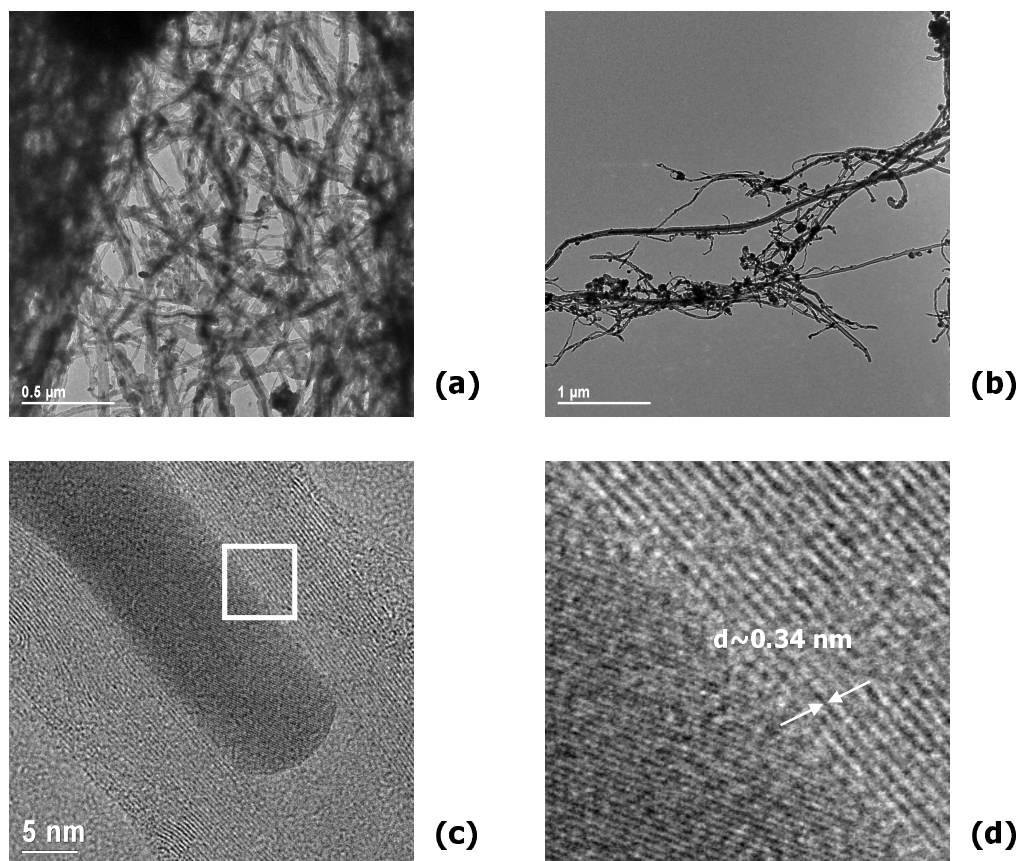
Os nanotubos de carbono utilizados neste trabalho foram obtidos através da síntese por deposição de vapor químico (CVD), produzidos no laboratório de Química da Universidade Federal do Paraná, descrita na referência [46]. Tipicamente, um tubo de quartzo (36 mm de diâmetro e 750 mm de comprimento) é colocado em um sistema de aquecimento de dois estágios e um fluxo de argônio (99% de pureza) passa através do tubo com uma taxa de 260 mL.min<sup>-1</sup>. Uma quantidade conhecida (~ 0,7 g) de ferroceno (molécula precursora composta por dois anéis ciclo-pentadienos e um átomo de ferro central, figura 2.1) é colocada no primeiro forno. O ferroceno é sublimado aumentando-se a temperatura deste forno até 300°C com uma taxa de aquecimento de 40°C.min<sup>-1</sup>. O vapor é carregado pelo fluxo de argônio até o segundo forno mantido a uma temperatura de 900°C (figura 2.1). Após duas horas a partir do início da sublimação, o sistema é desligado. Os nanotubos de carbono são formados (depositados) nas paredes do segundo forno e sobre algum substrato que estiver dentro do sistema de aquecimento. Os nanotubos são de múltiplas camadas (MWNT), apresentam diâmetros externos variáveis entre 8 e 140 nanômetros (sendo que 50% apresentaram diâmetros entre 23 e 48 nm), comprimentos de 2 a 5 micrômetros e a maioria é preenchida por óxido de ferro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), devido ao processo de síntese. A figura 2.2 mostra imagens feitas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM)<sup>17</sup> das amostras de nanotubos. Em (c) e (d) imagens de alta resolução, podendo-se notar uma distância característica entre cada camada externa ("grafeno") de MWNT.

---

<sup>17</sup> TEM: Transmission Electron Microscopy



**Figura 2.1** – Representação esquemática da síntese de nanotubos de carbono pelo método CVD.  
Imagem cedida por Mariane C. Schnitzler.

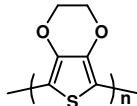
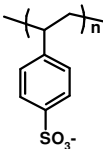
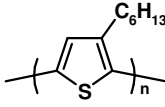
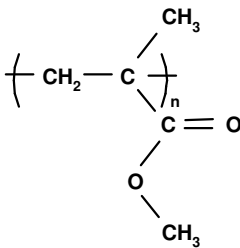
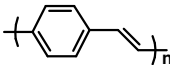


**Figura 2.2** – Imagens de TEM (a, b) e HRTEM<sup>18</sup> (c, d) das amostras de MWNT [46]. A imagem (d) é o aumento da região marcada em (c) e mostra a distância característica de 0,34 nm entre grafenos em MWNT.

<sup>18</sup> HRTEM, High Resolution Transmission Electron Microscopy

## Materiais Orgânicos

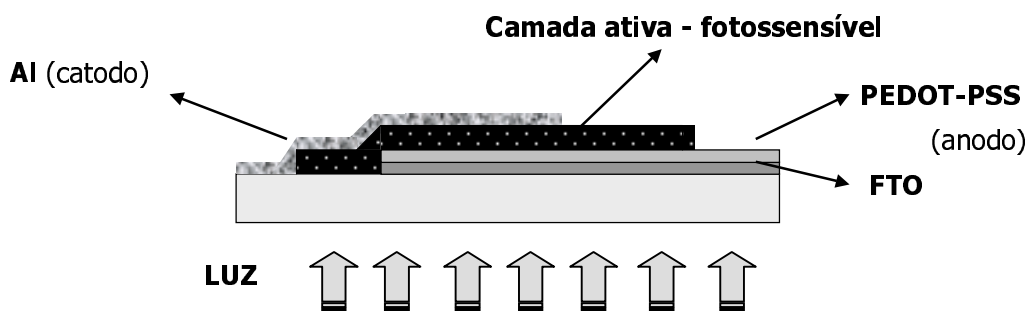
A figura 2.3 mostra a relação dos materiais orgânicos utilizados na preparação das amostras. São apresentadas as nomenclaturas, estruturas químicas e a função de cada material nos dispositivos.

<b>Material</b>	<b>Nomenclatura</b>	<b>Estrutura Química</b>	<b>Função</b>
<b>PEDOT</b>	Poli (3,4-etileno dioxi-tiofeno)		Eletrodo
<b>PSS</b>	Poli(4-estireno sulfonato)		Dopante do PEDOT (Eletrodo)
<b>P3HT</b>	Poli(3-hexiltiofeno)		Camada semicondutora foto-sensível
<b>PMMA</b>	Poli(metil metacrilato)		Polímero isolante – estudo de propriedades elétricas dos nanotubos
<b>PPV</b>	Poli(p-fenileno vinileno)		Camada semicondutora foto-sensível (utilizada em dispositivos bicamada)

**Figura 2.3** – *Materiais orgânicos utilizados nos dispositivos fotodetectores.*

## 2.2 Construção dos dispositivos

Os dispositivos foram construídos na estrutura “sanduíche”, onde as camadas orgânicas fotoativas são dispostas entre dois eletrodos, como mostrado na figura 2.4. O primeiro eletrodo atua como anodo, responsável pela coleta de buracos, é depositado sobre um substrato de vidro e é composto por dois materiais: uma camada de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e uma fina camada de PEDOT-PSS. Estes materiais em filmes finos são transparentes e permitem a entrada de luz no dispositivo.



**Figura 2.4** – Estrutura sanduíche dos dispositivos. A camada fotossensível é disposta entre dois eletrodos.

A camada seguinte (ativa) pode ser composta pelos seguintes materiais:

*Para dispositivos "monocamada":*

- polímero semicondutor P3HT;
- misturas de P3HT e nanotubos de carbono preenchidos com óxido de ferro;
- misturas de P3HT e nanotubos de carbono sem óxido (vazios);
- misturas de PMMA e nanotubos preenchidos com óxido;
- polímero semicondutor PPV.

*Para dispositivos "bicamada":*

- uma camada de PPV e outra de P3HT;
- uma camada de PPV e outra de mistura de P3HT e nanotubos de carbono preenchidos com óxido de ferro.

A última camada, Alumínio (Al), atua como o segundo eletrodo (cátodo), responsável pela coleta de elétrons, é depositada sobre a camada foto sensível por evaporação a vácuo sobre uma máscara que define as áreas ativas das amostras.

## Preparação do substrato (Eletrodo transparente)

O primeiro eletrodo que compõe o dispositivo é composto por uma camada de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e uma fina camada de PEDOT-PSS.

O material FTO (do inglês, tin oxide doped with fluorine) foi fornecido pela Flexitec<sup>®</sup> <sup>19</sup> e é sintetizado pelo método de deposição por vapor químico (CVD). O FTO é depositado sobre um substrato de vidro que permite a entrada de luz e atua como um dos eletrodos do dispositivo.

O polímero PEDOT-PSS é um material comercial produzido pela Bayer<sup>®</sup> sob nome "Baytron P". Na ausência do PSS, o PEDOT é um polímero altamente condutor (400-600 S/cm), mas não é solúvel. Entretanto, este problema pode ser contornado polimerizando o PEDOT em combinação com um polieletrólito<sup>20</sup> solúvel em água, como o PSS.

O composto PEDOT é um tipo de politiofeno dopado com PSS opticamente transparente, disperso em água, cor azulada, tendo buracos como portadores majoritários, função trabalho em torno de 5,0 eV, alta estabilidade e condutor depois de seco (0,05-10 S/cm) [64,65]. O uso de uma fina camada deste material modifica as propriedades de injeção e coleta de cargas como demonstrado em [57]. Tais características levaram a escolha do material para atuar como eletrodo juntamente com o FTO.

Cada amostra passa por um processo de *litografia* para evitar o curto circuito entre os eletrodos FTO/PEDOT-PSS e Alumínio. Este processo consiste na *corrosão* do óxido de estanho com pó de zinco (Zn) e ácido clorídrico (HCl). As regiões onde o FTO permanece nas amostras são protegidas com esmalte que delimita áreas com o auxílio de fita adesiva, como mostrado na figura 2.5. Após a secagem do esmalte, retira-se a fita adesiva e deposita-se o pó de zinco sobre a lâmina, mergulha-se na solução de ácido clorídrico e água na proporção 1:1 e enxágua-se com água. Para a remoção do esmalte e limpeza das lâminas utilizam-se os seguintes solventes: acetona, álcool isopropílico e água deionizada em banho ultra-sônico por uma hora. A troca do solvente é feita a cada 10 minutos, sendo que as amostras permanecem 20 minutos em cada solvente.

---

<sup>19</sup> [www.flexitec.com.br](http://www.flexitec.com.br)

<sup>20</sup> Polieletrólito: substância macromolecular que dissolvida em água ou outra substância ionizante, dissocia-se para fornecer poliíons (polycations ou polyanions)



**Figura 2.5** – Processo de corrosão do FTO. (a) Proteção das áreas de FTO com esmalte com auxílio da fita adesiva. (b) Após remoção da fita adesiva, corrosão e limpeza da lâmina, o substrato está pronto para receber as camadas seguintes.

Em seguida, uma camada do polímero condutor PEDOT-PSS é depositada sobre o FTO para compor o eletrodo transparente. A deposição da solução do polímero é feita por centrifugação (spin coating), com uma velocidade de rotação de 3000 rpm. Após a deposição, o polímero passa por um tratamento térmico para a secagem do solvente (água), figura 2.6.



**Figura 2.6** - Uma fina camada de PEDOT-PSS é depositada por centrifugação sobre o substrato de vidro/FTO compondo assim, o primeiro eletrodo do dispositivo.

## Preparação das camadas ativas

### a) P3HT e misturas de P3HT e nanotubos de carbono

O polímero P3HT é um material comercializável e produzido pela Aldrich®. Pertencendo à classe dos polímeros conjugados, apresenta comportamento semicondutor e seus níveis de energia podem ser aproximados em : eletroafinidade ( $\chi$ ) = 3,2 eV, potencial de ionização ( $I_p$ ) = 5,2 eV e a energia de banda proibida (*gap*) de 2,0 eV [66]. Como na maioria dos polímeros conjugados, o transporte de cargas majoritário é de buracos.

Em dispositivos “monocamada”, o polímero P3HT ou misturas (P3HT/nanotubos) atuam como camada ativa. O solvente utilizado na preparação das soluções é o Clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) e a concentração utilizada em todas as amostras foi de 5mg/mL. Para as misturas, certas quantidades de nanotubos de carbono foram pesadas relativamente à massa dos polímeros nas proporções de 1, 3, 5 e 10%. Os nanotubos foram dispersos em solução de clorofórmio e deixados em ultra-som por aproximadamente 2 horas. Em cada solução contendo nanotubos foi adicionada uma quantidade de polímero de maneira a atingir uma concentração de 5mg/mL para as misturas. Para a formação dos filmes, uma quantidade da solução é depositada por centrifugação com uma velocidade de 800 rpm. A mesma técnica foi utilizada em misturas de PMMA e nanotubos de carbono. A figura 2.7 representa a amostra com a camada ativa depositada sobre o primeiro eletrodo FTO/PEDOT-PSS e em seguida a deposição do segundo eletrodo (Alumínio).



**Figura 2.7** –(a) camada fotossensível depositada sobre o eletrodo transparente FTO/PEDOT-PSS. (b) segundo eletrodo (Al) depositado na amostra finalizando o dispositivo. Cada amostra é composta por quatro dispositivos, o retângulo em branco representa a área ativa onde as camadas se sobrepõem na estrutura sanduíche.

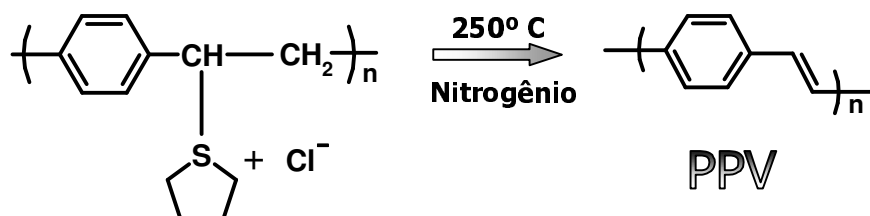
## b) PPV

O polímero Poli(p-fenileno vinileno) (PPV) foi utilizado em dispositivos bicamada. Nestes dispositivos, uma camada de PPV foi depositada sobre o primeiro eletrodo (FTO/PEDOT-PSS).

Para a preparação do filme de PPV, é necessário um tratamento térmico da solução precursora. A conversão da solução em polímero consiste na eliminação do cloreto de tetrahidrotiofeno do precursor [67,68], como mostrado na figura 2.8. Este precursor não é solúvel na maioria dos solventes orgânicos, então, para a proteção das regiões das amostras, onde são feitos os contatos metálicos, utilizou-se “fita teflon” como



descrito em [69]. A deposição foi feita por *spin coating* com velocidade de rotação de aproximadamente 3000 rpm. A eliminação do composto do precursor ocorre por tratamento térmico em atmosfera inerte [68]. Para a conversão do polímero, as amostras foram colocadas em um tubo de quartzo dentro de um forno pré-aquecido a 250°C em fluxo contínuo de nitrogênio e mantidas por 2,5 horas.



**Figura 2.8** – Diagrama que mostra a estrutura química do precursor e o PPV depois da conversão [69].

## 2.3 Medidas Ópticas e Elétricas

### Espectros de Absorção

A caracterização de um dispositivo fotodetector inicia-se pelas propriedades ópticas da camada orgânica fotossensível (neste caso, polímeros semicondutores e misturas com nanotubos de carbono) através da medida dos *espectros de absorção* dos materiais.

Os filmes de polímero e misturas foram depositados sobre substratos de quartzo da mesma maneira como foram preparados para compor os dispositivos. Os espectros de absorção foram adquiridos através de um sistema óptico, onde o espectrofotômetro HP 8452A foi utilizado. A medida consiste na incidência de luz monocromática em vários comprimentos de onda ( $\lambda$ ) na amostra e a resposta é dada em unidades arbitrárias de absorbância *versus* comprimento de onda.

Quando a camada ativa é composta por blends<sup>21</sup> de materiais orgânicos, um procedimento experimental importante que permite avaliar o potencial de uma blenda como bom material para dispositivos fotovoltaicos é baseado em estudos de

<sup>21</sup> Blenda: quando polímeros são misturados a outros materiais apresentando diferença de fases.

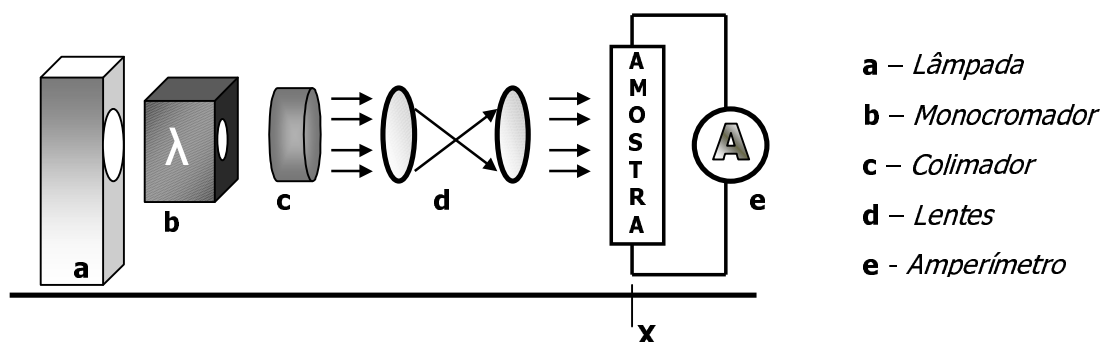
*fotoluminescência*. Em geral, polímeros semicondutores conjugados apresentam boa eficiência em luminescência quando investigados isoladamente. A supressão do comportamento fotoluminescente observado em blendas desses materiais geralmente indica que há transferência de portadores de carga de um material para o outro, ou seja, ocorre a dissociação dos éxcitons nas interfaces internas indicando ser uma blenda muito útil na fabricação de fotodetectores.

Não foi possível a realização de medidas de fotoluminescência para misturas de P3HT e nanotubos de carbono. O polímero P3HT emite radiação em comprimentos de onda maiores que 600 nm e o equipamento disponível para tais medidas não detecta emissões acima deste valor.

## Espectro Dinâmico

A medida do *espectro dinâmico* de um dispositivo fotovoltaico consiste na aquisição dos dados da corrente elétrica criada pela absorção de luz (fotocorrente) pelo material fotossensível, a cada comprimento de onda, sem qualquer tensão aplicada.

A figura 2.9 representa um diagrama esquemático da medida de fotocorrente. Os elementos são posicionados de tal forma que a luz incidente na amostra seja uniforme (maior aproximação para que os raios paralelos incidam perpendicularmente).



**Figura 2.9** – Esquema de montagem para a medida do espectro dinâmico. A luz que chega à amostra deve ser uniforme e perpendicular. A amostra é ligada a um amperímetro para a medida da fotocorrente.

A luz da lâmpada (tungstênio ou xenônio) passa por um monocromador e por um sistema de lentes até chegar à amostra. Esta é ligada a um amperímetro (eletrômetro, picoamperímetro) para a medida da fotocorrente, conforme mostrado na figura 2.9.

O monocromador é responsável em decompor a luz que vem da lâmpada em vários comprimentos de onda ( $\lambda$ ). O sistema é conectado a um computador que fornece os parâmetros para a medida e posteriormente converte os dados adquiridos para o tratamento dos resultados.

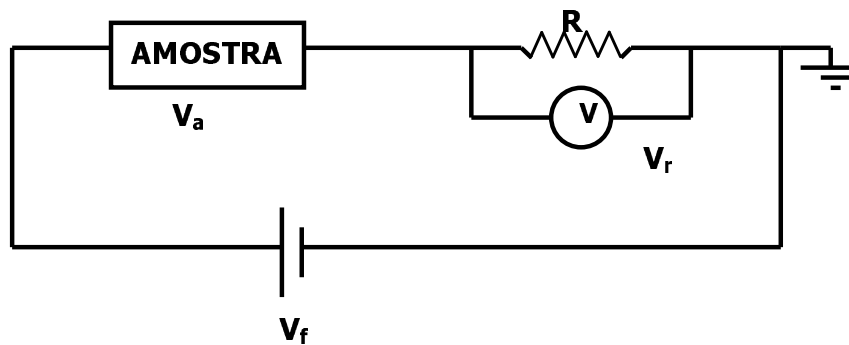
Os dados de fotocorrente medidos a partir do espectro dinâmico são os valores da *corrente de curto circuito* " $J_{sc}$ " (ou densidade de corrente de curto circuito). A partir destes valores é possível calcular a eficiência quântica externa (IPCE %), que é dada pela razão de portadores de carga que contribuem para a fotocorrente pelo número de fótons que incide na camada fotossensível em cada comprimento de onda.

A intensidade de luz ( $I_0$ ) é calculada a partir da medida do espectro dinâmico de um fotodetector comercial colocado na mesma posição da amostra ("X" da figura 2.9). Conhecida a área do fotodetector, tem-se a densidade de corrente de curto circuito dada em  $A/m^2$ . A responsividade do fotodetector é um dado fornecido que mostra a resposta em A/W para cada  $\lambda$  (esta grandeza é mostrada a seguir para o fotodetector comercial utilizado nas medidas). Assim, dividindo-se a quantidade  $A/m^2$  pela responsividade em A/W, obtêm-se a intensidade de luz incidente dada em  $W/m^2$ .

### **Curvas características $J \times V$**

A caracterização "opto-elétrica" dos dispositivos fotodetectores é feita com o estudo das curvas características de densidade de corrente elétrica versus tensão aplicada ( $J \times V$ ) na amostra. As medidas são feitas no escuro, sob iluminação monocromática e sob iluminação de luz branca. Tais curvas permitem identificar parâmetros importantes como densidade de corrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ), tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) e eficiência de conversão  $\eta$ , além de mostrar características de injeção e transporte de cargas no material.

A figura 2.10 mostra o esquema do circuito elétrico utilizado nas medidas  $J \times V$  da primeira fase do trabalho (dispositivos "monocamada").



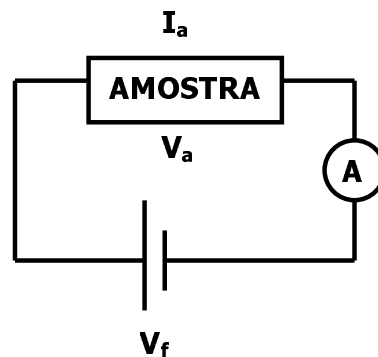
**Figura 2.10** – Esquema do circuito elétrico para medidas  $J \times V$  realizadas na primeira fase do trabalho (dispositivos "monocamada").

Um resistor é ligado em série com a amostra e sobre ele é medida a queda de tensão  $V_r$ , como resultado da aplicação de tensão da fonte  $V_f$ . Assim, tem-se a tensão aplicada sobre a amostra  $V_a$ , fazendo-se  $V_f - V_r$ . Para obter o valor de corrente elétrica que passa pela amostra, basta dividir  $V_r$  pelo valor conhecido da resistência  $R$ . A quantidade  $J$  é obtida pela divisão da corrente elétrica pela área ativa do dispositivo.

Os equipamentos são ligados a um computador programado para receber os valores de tensão da fonte e fornecer os dados de tensão no resistor. Assim, após o "tratamento" dos dados, obtém-se as curvas  $J \times V$ , que na realidade são curvas  $J \times V_a$ .

Para a segunda fase do trabalho (dispositivos "bicamada"), o sistema de medidas elétricas é um pouco diferente. Com o uso do picoamperímetro com fonte de tensão acoplada, a tensão aplicada cai diretamente na amostra e não se usa mais um resistor em série, como mostrado na figura 2.11.

Nesta montagem, a amostra é ligada em série ao amperímetro para a medida imediata da corrente  $I_a$  e a tensão aplicada ao sistema  $V_f$  é a própria tensão que cai sobre a amostra,  $V_a$ .

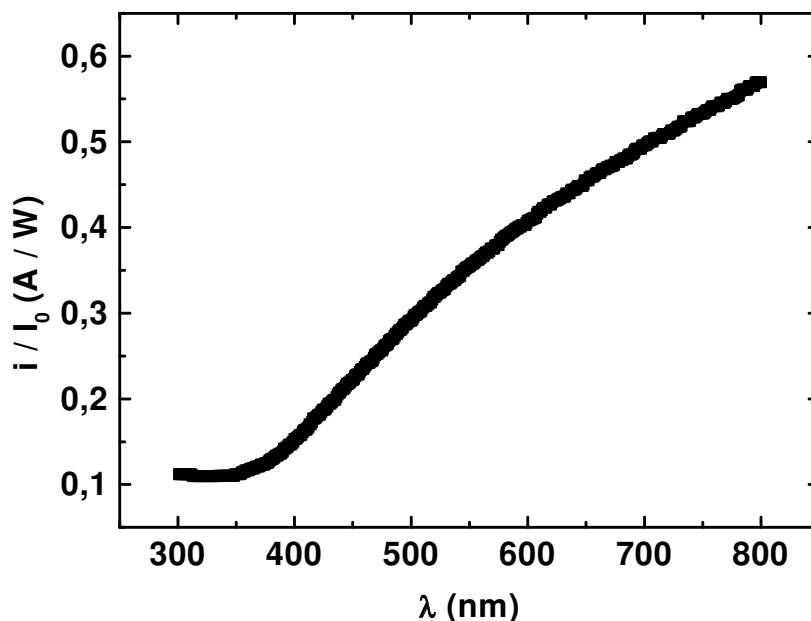


**Figura 2.11** – Esquema do circuito elétrico para medidas  $J \times V$  realizadas na segunda fase do trabalho (dispositivos "bicamada"). A tensão aplicada  $V_f$  é a própria tensão da amostra  $V_a$ .

As medidas ópticas e elétricas foram feitas com conjuntos de equipamentos diferentes em cada fase do trabalho. Na primeira fase, um eletrômetro Keithley 6517 A foi utilizado para a aquisição dos valores de corrente elétrica originada pela incidência de luz a partir de um monocromador Beckman Spectrophotometer Acta MIV, com o uso de uma lâmpada de Tungstênio. Para as medidas elétricas, fez-se uso do mesmo eletrômetro. Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Óptica (Departamento de Física – UFPR). Na segunda fase, as medidas foram realizadas no laboratório do Grupo de Dispositivos Opto-eletrônicos Orgânicos (GOOD, Departamento de Física – UFPR). Para as medidas de fotocorrente, utilizou-se um picoamperímetro Keithley 6487. A luz incidente partia de um monocromador Optometrics SDMC1-02, com o uso de uma lâmpada de Xenônio Thermo Oriel 66902. Para as medidas elétricas, o mesmo picoamperímetro Keithley 6487 com fonte de tensão acoplada foi utilizado. A intensidade de luz que chega à amostra foi obtida com o auxílio de um fotodetector comercial de silício (HUV – 1100 BQ, EG & G®).

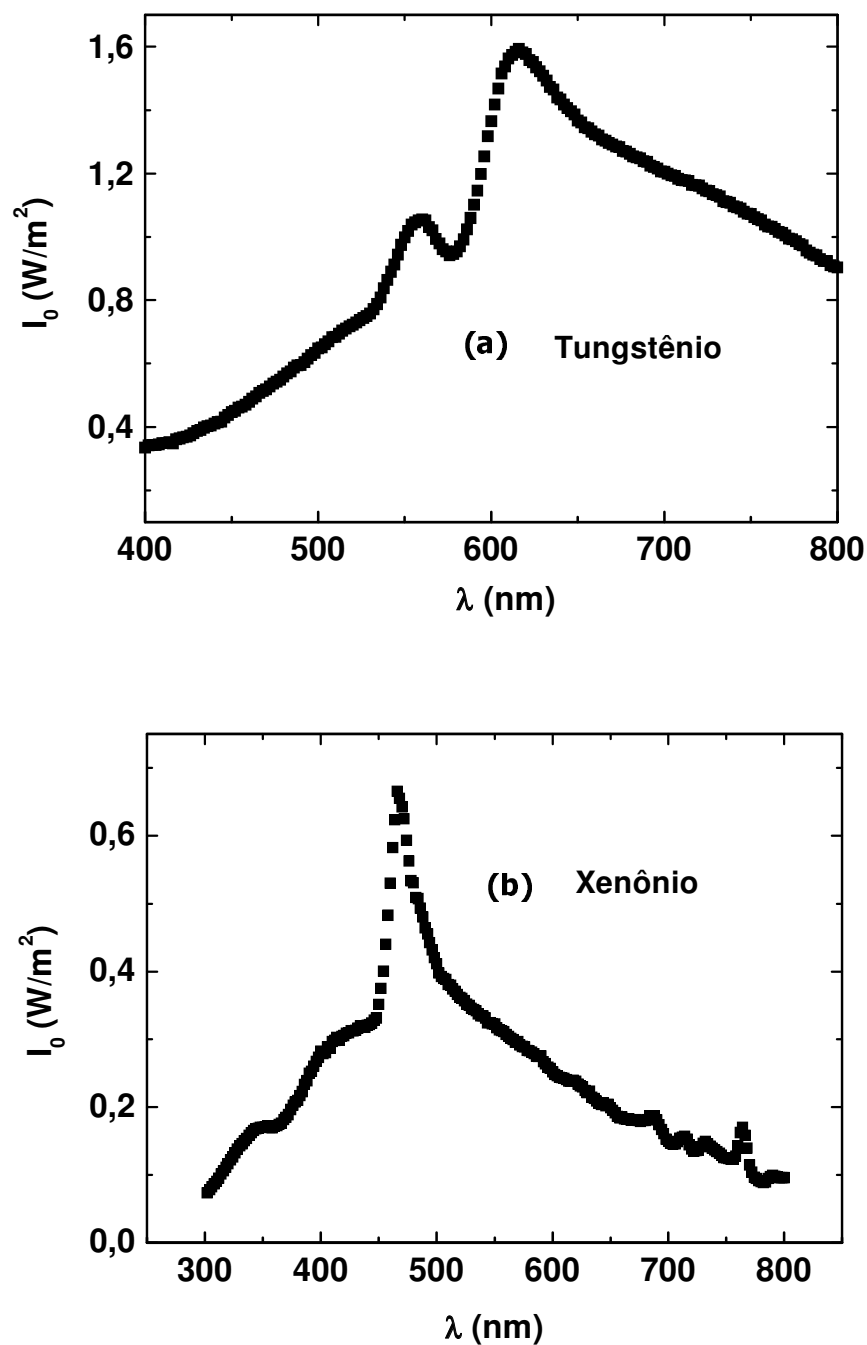
### Lâmpadas e Fotodetector utilizado

A figura 2.12 mostra a sensibilidade do fotodetector comercial utilizado na obtenção dos espectros das lâmpadas. A resposta dada em  $A/W$  é a razão entre corrente elétrica e intensidade de luz a cada comprimento de onda.



**Figura 2.12** – Sensibilidade em  $A/W$  para o fotodetector comercial de silício utilizado nas medidas de fotocorrente.

A intensidade de luz que chega à amostra é obtida através do espectro da lâmpada utilizada como fonte. A figura 2.13 mostra a forma dos espectros das lâmpadas (Tungstênio e Xenônio) utilizados nas medidas. Estes valores são corrigidos pela sensibilidade do fotodetector utilizado. As intensidades podem variar um pouco a cada medida, devido à dificuldade experimental do posicionamento das amostras no mesmo local.



**Figura 2.13** – Espectro das lâmpadas utilizadas como fontes nas medidas de fotocorrente. (a) lâmpada de tungstênio, (b) lâmpada de xenônio.

## 2.4 Morfologia

A morfologia dos filmes orgânicos está relacionada fortemente à eficiência dos dispositivos opto-eletrônicos [60,70]. A análise morfológica é fundamental para a caracterização e otimização dos mesmos. Neste trabalho, são mostrados alguns resultados de estudos morfológicos através da técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM<sup>22</sup>) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).

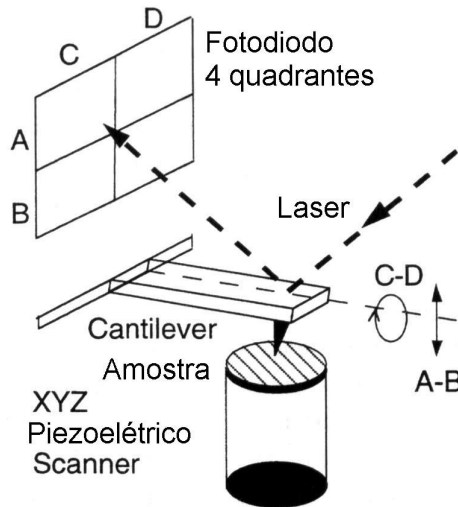
### Microscopia de Força Atômica

O microscópio de força atômica é uma ferramenta de análise topográfica de superfície fundamentada na microscopia de força por varredura [71,72]. Tipicamente, uma ponta muito pequena é montada em uma haste flexível (*cantilever*) e “arrastada” próxima à superfície que está sendo analisada. Comparado a outros métodos de microscopia, o AFM oferece uma simplicidade em termos de preparação da amostra: exatamente o mesmo filme fino de polímero que será usado em fotodiodos, por exemplo, pode ser colocado no microscópio sem outros passos extras de preparação. Neste trabalho, utilizou-se um microscópio *Shimadzu SPM 9500-J3* (Departamento de Física – UFPR).

Em modo básico de operação, a ponta irá defletir devido à força de interação com a amostra quando esta é movimentada relativamente à ponta. A deflexão do cantilever é medida por deflexão de feixe óptico (laser). O laser é posicionado de tal forma que sofre reflexão sobre o cantilever e é detectado por um fotodiodo, o qual transforma o deslocamento do laser em sinais elétricos (figura 2.14). Estes sinais são enviados a um programa de geração de imagens que traça o movimento vertical em relação à posição lateral da amostra, resultando em uma imagem tridimensional da superfície. Deflexões tão pequenas quanto  $10^{-2}\text{\AA}$  podem ser detectadas [72]

---

<sup>22</sup> AFM, Atomic Force Microscopy



**Figura 2.14** – *Princípio de operação do Microscópio de Força Atômica. A deflexão do laser detectada pelo fotodiodo é enviada a um sistema eletrônico, que converte o sinal em imagem topográfica [72].*

A força de interação entre a ponta e a superfície que está sendo analisada é descrita pelo potencial de Lennard-Jones:

$$U(z) = U_0 \left[ \left( \frac{r_0}{z} \right)^{12} - \left( \frac{r_0}{z} \right)^6 \right] \quad (2.1)$$

Onde

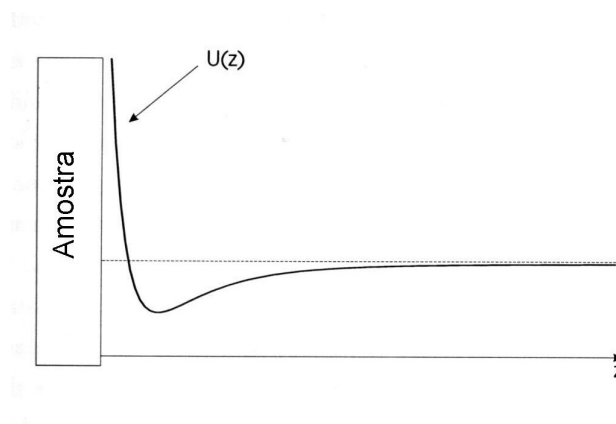
- $U_0$  é a energia entre os átomos no equilíbrio,
- $r_0$  é a distância no equilíbrio e
- $z$  é a distância entre os átomos da ponta e da amostra.

Esta aproximação é válida quando se considera o átomo mais externo à ponta e o átomo mais próximo à superfície. Quando a distância torna-se menor que  $r_0$ , o regime de forças passa do atrativo para o repulsivo (figura 2.15), levando a dois diferentes modos de operação do microscópio: contato (repulsivo) e não-contato (atrativo). O termo atrativo do potencial de Lennard-Jones é geralmente devido à grande faixa de forças de van der Waals (interação dipolo-dipolo) e as forças repulsivas ocorrem devido ao princípio de exclusão de Pauli, quando a ponta se aproxima o suficiente da superfície para causar a sobreposição das nuvens eletrônicas.



## Modo contato

Neste modo de operação, a ponta é rastreada sobre a superfície a uma distância menor que 1 nanômetro, fornecendo uma resolução melhor que 1 nm. Neste regime, a força repulsiva é dominante. A constante elástica do cantilever é relativamente baixa (0,01-10 N/m) e sua deflexão estática ( $\Delta z$ ) é mantida constante através de um circuito de realimentação. A lei de Hooke ( $F = -k\Delta z$ ) mostra que a força entre a ponta e a amostra deve permanecer constante. O modo contato geralmente é utilizado para amostras duras. Amostras moles como polímeros ou proteínas podem ser danificadas pela forte interação entre a ponta e a superfície analisada.



**Figura 2.15** – A força de interação entre a ponta e a amostra descrita pelo potencial de Lennard-Jones [73].

## Modo Não-Contato

Neste modo, as fracas forças atrativas de van der Waals, magnéticas ou eletrostáticas atuam entre a superfície e a ponta, enquanto esta é rastreada sobre a amostra. Normalmente, é utilizada uma técnica dinâmica onde o cantilever (com alta constante elástica) oscila senoidalmente com uma pequena amplitude ( $\sim 1$  nm) próximo à sua frequência de ressonância. A interação entre a ponta e a superfície modifica a constante elástica do cantilever, alterando sua frequência de ressonância natural. Durante a varredura, a distância ponta-amostra é modificada por um sistema que mantém a mudança de frequência do cantilever pré-determinada, correspondendo a uma força secundária constante. Neste modo, a ponta está de 5-10 nm da superfície e delimita a resolução lateral em mesma ordem. O modo não-contato é usado para

estudos de amostras moles como biomoléculas ou polímeros, desde que não exista contato físico entre a ponta e a amostra. A interação atrativa ponta-amostra é considerada mais fraca que a força repulsiva no modo contato de operação.

### **Modo *Tapping***

Um terceiro modo, o qual é uma combinação do modo contato e não-contato, é conhecido como modo *tapping* [72]. As imagens adquiridas neste trabalho foram feitas por este modo de operação do AFM por apresentar algumas vantagens que serão apresentadas em seguida.

Operado em modo dinâmico, o cantilever (geralmente de silício) oscila com uma amplitude maior que àquela descrita no modo não-contato. Neste caso, o cantilever tem um grande valor para a constante elástica (30 – 70 N/m) e oscila com uma frequência próxima à ressonância com amplitudes de 10 – 100 nm. Iniciando em regime de forças atrativas, a ponta irá “descer” até o regime de forças repulsivas e “toca” a superfície uma vez a cada período de oscilação. Este toque irá causar um amortecimento na oscilação pela perda de energia. Um sistema de realimentação irá manter a amplitude constante pelo ajuste da coordenada z da amostra (direção vertical). Este sinal é então usado para a aquisição de informações topográficas da amostra.

O modo *tapping* pode ser considerado como modo contato desde que a ponta toque a amostra uma vez a cada período de oscilação. Porém, é mais “suave” com a superfície do que o modo contato de medidas. Isto é explicado pelas forças de contato serem menos intensas e pela ausência de forças laterais (ou cortantes). Por outro lado, a resolução (em torno de 1 nm) é comparável à resolução do modo contato. Assim, estas propriedades fazem com que o modo *tapping* seja recomendável para análises de amostras moles como filmes finos de polímeros e biomoléculas.

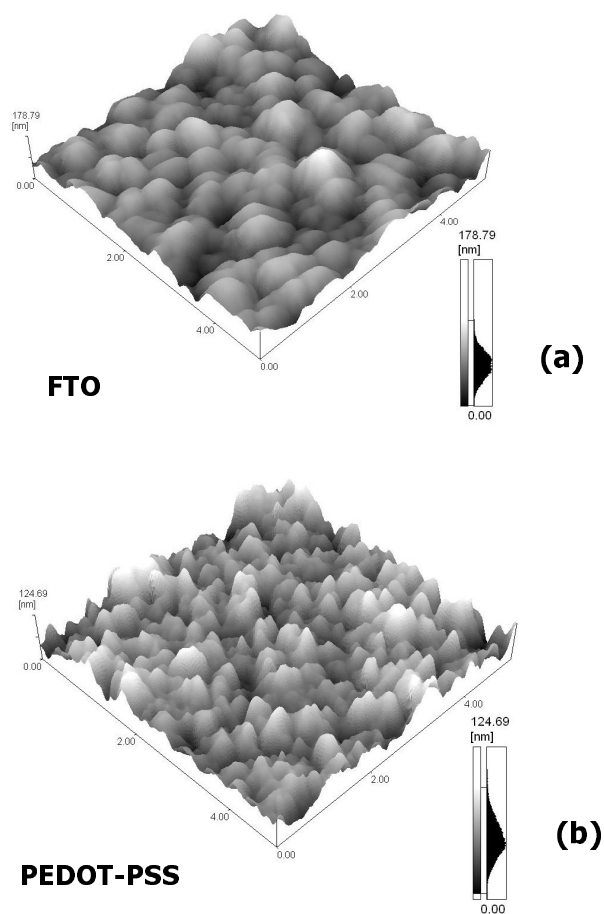
### **Contraste de Fase (*Phase Imaging*)**

*Phase Imaging* é uma ferramenta útil de extensão do modo *tapping* de operação do AFM. Ela informa características em escala nanométrica sobre a estrutura da superfície analisada que muitas vezes não são reveladas por outras técnicas de operação.

Neste modo, a fase de oscilação do cantilever é mapeada durante a varredura no modo *tapping* e adquire informações que vão além das características topográficas, como variações na composição do material, adesão, atrito, viscoelasticidade. As aplicações incluem: identificação de contaminantes de diferentes componentes em materiais compostos, diferencia regiões de alta e baixa adesão de superfície ou dureza.

## Exemplos de Imagens de Microscopia de Força Atômica

A figura 2.16 representa imagens de AFM obtidas pelo modo *tapping* no microscópio de força atômica *Shimadzu SPM 9500-J3* (Departamento de Física – UFPR) das superfícies de filmes de FTO e PEDOT-PSS depositado sobre o FTO. A dimensão das áreas é de 5  $\mu\text{m}$  por 5  $\mu\text{m}$ .



**Figura 2.16** – Exemplos de imagens de microscopia de força atômica obtidas em modo *tapping*.  
(a) FTO, (b) PEDOT-PSS depositado sobre FTO. Áreas: 5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$ .

## Microscopia Eletrônica de Transmissão

O microscópio eletrônico de transmissão consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas dispostas em uma coluna evacuada mantida a uma pressão de cerca de  $10^{-5}$  mmHg. O feixe de elétrons é acelerado, normalmente com dezenas ou centenas de kV, atravessando o conjunto de lentes e incidindo na amostra analisada. Os elétrons saem da amostra pela superfície inferior, com uma distribuição de intensidade e direção controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos na amostra. Em seguida, através de uma lente objetiva, forma-se a primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados. Após este processo importante da lente objetiva, as lentes restantes servem para aumentar a imagem ou diagrama de difração para futura observação na tela ou na chapa fotográfica [73].

O comprimento de onda dos elétrons é bem menor que o comprimento de onda da luz, assim, em termos de resolução, a microscopia eletrônica de transmissão é muitas ordens de grandeza melhor que a microscopia óptica. Detalhes bem “finos” da estrutura interna dos materiais podem ser analisados, em alguns casos, pequenos átomos individuais.

Os materiais utilizados para microscopia eletrônica de transmissão devem ser especialmente preparados com espessura tal que permita que o feixe de elétrons atravesse a amostra. A preparação das misturas de polímero e nanotubos foi feita de forma simples, adicionando-se, com uma micropipeta, uma gota da solução da amostra sobre grades de cobre com filme de carbono. As medidas foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) – UFPR com um microscópio “JEOL JEM 1200”, cuja tensão de operação para aceleração do feixe eletrônico é de 120 kV.

## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

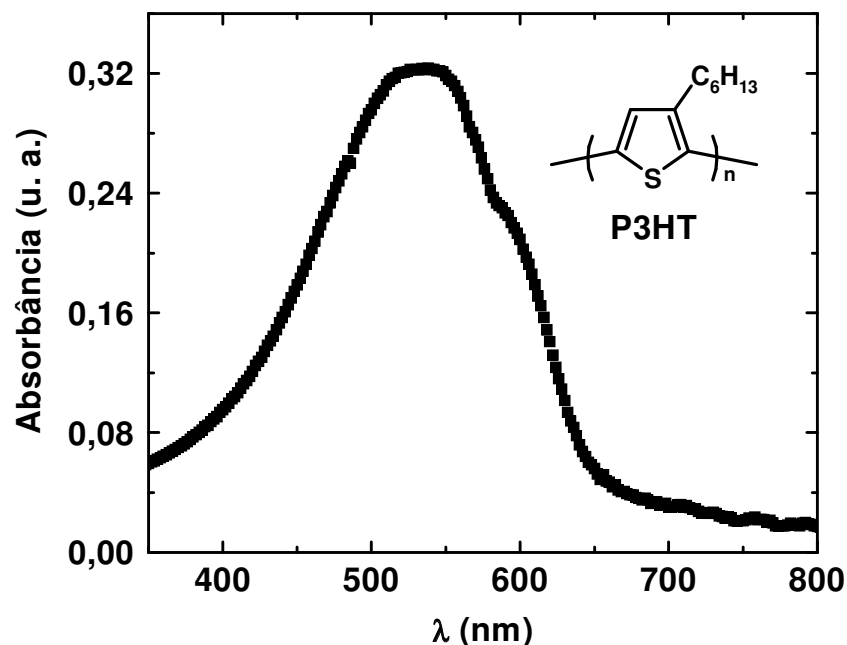
Neste capítulo serão apresentadas as caracterizações ópticas e morfológicas dos filmes de polímeros e misturas de polímero com nanotubos de carbono. Serão discutidos os resultados ópticos e elétricos para dispositivos fotodetectores fabricados com o polímero Poli(3-hexil tiofeno) (P3HT) e a influência dos nanotubos de carbono de múltiplas camadas na eficiência dos mesmos. Visando melhorar alguns aspectos de engenharia de dispositivos, uma estrutura “bicamada” é proposta com a utilização do polímero Poli(para fenileno vinileno) (PPV).

#### **3.1 Propriedades ópticas e morfológicas do filme de P3HT**

##### **Medidas de absorção**

Em dispositivos fotodetectores, a corrente elétrica surge da absorção de luz pelo material orgânico, criação do par elétron-buraco (éxciton), dissociação das cargas e transporte aos eletrodos. Para que exista a criação do éxciton, é necessário que o material seja semicondutor, assim, quando há incidência de luz no dispositivo, o material irá absorver um fóton correspondente ao *gap* de energia do semicondutor, excitando um elétron ao nível LUMO e “deixando” um buraco no nível HOMO (formação do éxciton), conforme discutido na seção 1.3.2.

O polímero P3HT utilizado nos dispositivos “monocamada” apresenta um *gap* de 2 eV [66]. A figura 3.1 representa seu espectro de absorção. O material absorve na faixa do visível, apresentando um máximo em torno de 525 nm (luz verde).



**Figura 3.1** – Espectro de absorção para o polímero P3HT. O máximo de absorção está em torno de 525 nm (luz verde).

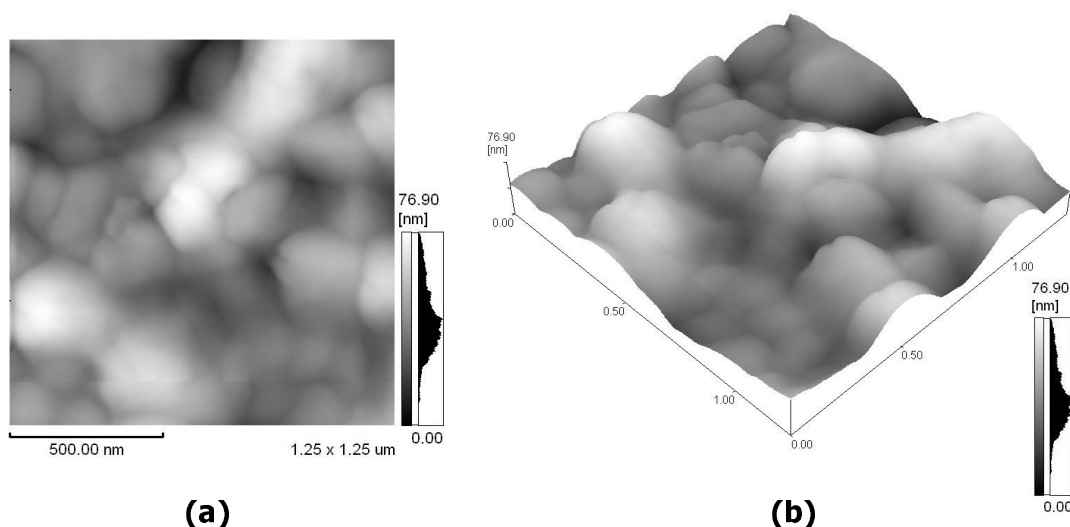
## Morfologia

O filme de P3HT obtido por centrifugação (*spin coating*), a uma velocidade de rotação de 800 rpm, apresentou espessura média em torno de 45 nm. Esta espessura foi medida em um perfilômetro *DekTak III* (Veeco Instruments). A morfologia da superfície está representada na figura 3.2, que mostra a imagem topográfica obtida por microscopia de força atômica (AFM) em modo dinâmico de operação. A figura mostra uma área de 1,25  $\mu\text{m}$  x 1,25  $\mu\text{m}$ .

## 3.2 P3HT utilizado em dispositivos fotodetectores

O dispositivo fotodetector foi construído na estrutura sanduíche, conforme descrito na seção 2.2 do capítulo 2 e representado pela figura 2.4. Nesta configuração, a camada fotossensível é um filme de P3HT localizado entre os eletrodos FTO/PEDOT-PSS e

alumínio. Como a camada fotossensível é composta por um filme (P3HT), o dispositivo é chamado “monocamada”.

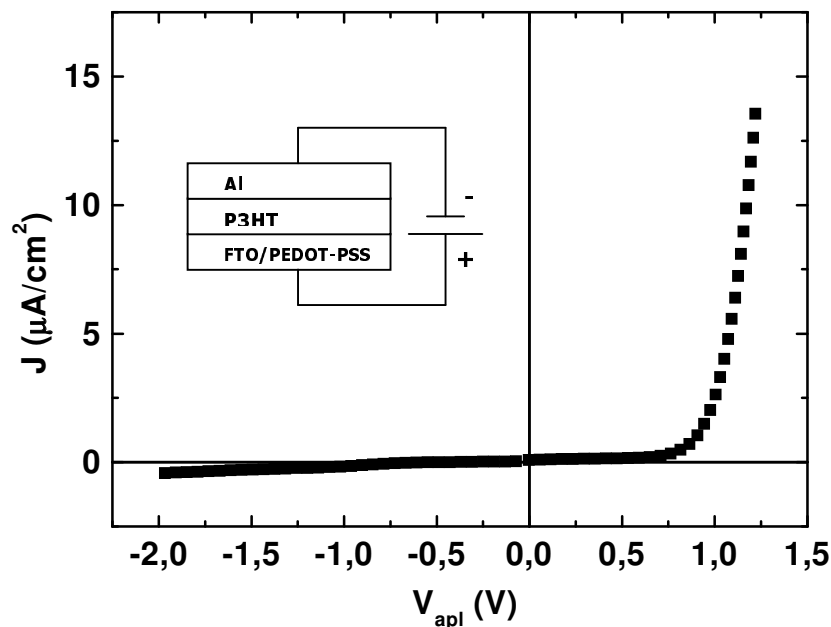


**Figura 3.2** – (a) Topografia da superfície do polímero P3HT obtida por microscopia de força atômica em modo tapping. (b) Representação tridimensional. Área de  $1,25 \times 1,25 \mu\text{m}$ .

## Características elétricas

O estudo das propriedades elétricas de um sistema fotovoltaico é feito através da análise de curvas de *densidade de corrente elétrica x tensão aplicada* ( $J \times V$ ).

A figura 3.3 mostra o gráfico  $J \times V$  obtido na ausência de luz para o fotodetector, onde a camada fotossensível é o polímero P3HT. Em tensão direta aplicada (positiva), o eletrodo FTO/PEDOT-PSS é polarizado positivamente e o eletrodo de alumínio, negativamente. Para o PEDOT-PSS, o valor da função trabalho é de aproximadamente 5 eV e para o alumínio, 4,3 eV [74]. Sem a incidência de luz, não existe a criação de pares por absorção de fótons e a corrente elétrica é chamada de *corrente de escuro* [51]. O dispositivo comporta-se como um diodo retificador, apresentando corrente elétrica somente em tensão direta.

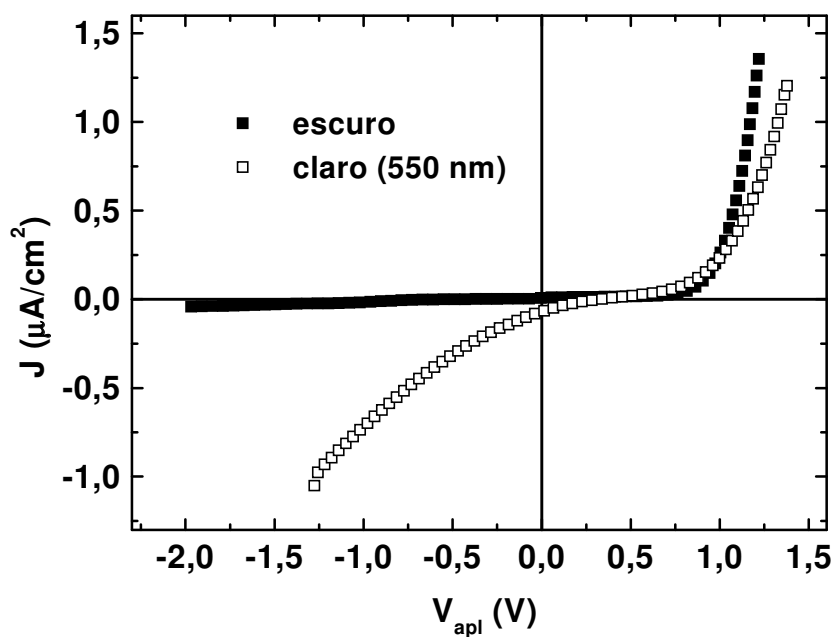


**Figura 3.3** –  $J \times V$  para o dispositivo "monocamada", onde o polímero P3HT localiza-se entre os eletrodos FTO/PEDOT-PSS e alumínio.

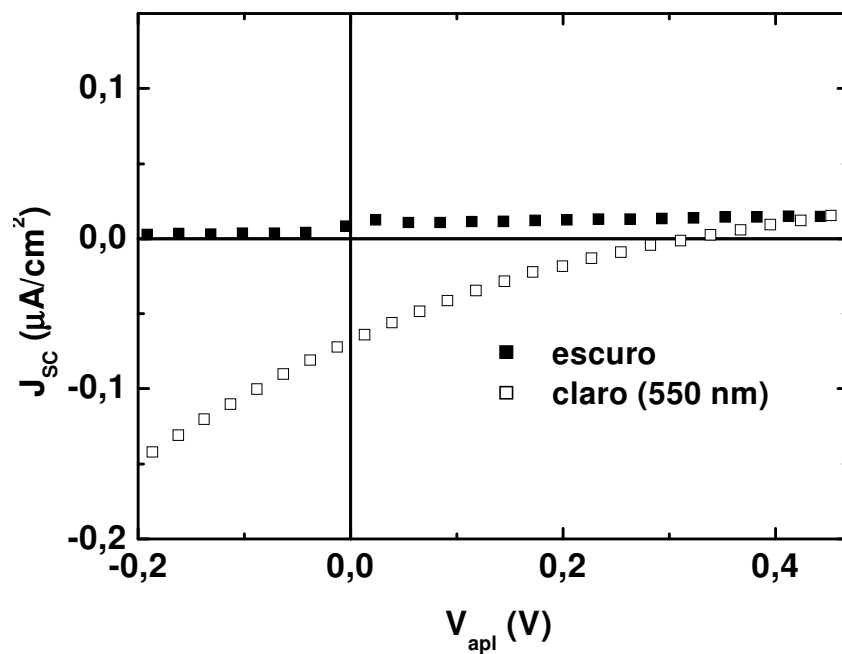
O dispositivo foi sujeito à mesma medida elétrica com incidência de luz monocromática de 550 nm através do FTO. A resposta está representada na figura 3.4. Os quadrados abertos representam a medida sob incidência de luz. A criação de portadores de carga pela absorção de luz, gera uma corrente elétrica em tensão reversa aplicada e o dispositivo comporta-se como um fotodetector.

Os valores de densidade de corrente de curto circuito ( $J_{\text{sc}}$ ) e tensão de circuito aberto ( $V_{\text{oc}}$ ) encontrados para este dispositivo foram de  $-0,064 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  e 0,31 V, respectivamente, para uma intensidade de  $0,99 \text{ W}/\text{m}^2$  (luz monocromática, 550 nm). A figura 3.5 representa um aumento (zoom) da figura anterior, e mostra os pequenos valores para  $J_{\text{sc}}$  e  $V_{\text{oc}}$ . O valor encontrado para o fator de preenchimento FF foi de 0,20, que fornece a quantidade de energia extraída do dispositivo.





**Figura 3.4** –  $J \times V$  com incidência de luz monocromática (550 nm) (quadrados abertos) para o dispositivo "monocamada", onde o polímero P3HT localiza-se entre os eletrodos FTO/PEDOT-PSS e alumínio.

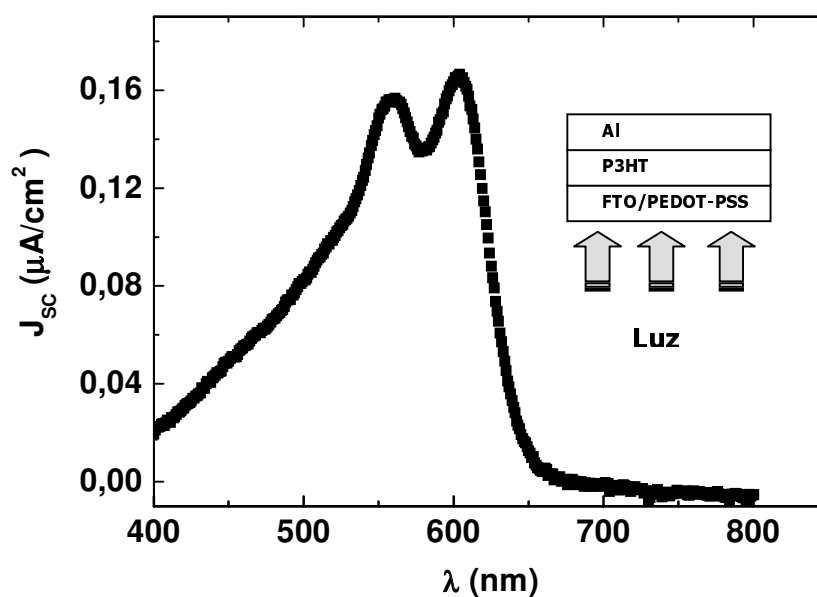


**Figura 3.5** - Aumento (zoom) do gráfico  $J \times V$  sob iluminação monocromática (550nm). Os valores encontrados para  $J_{sc}$  e  $V_{oc}$  foram  $-0,064 \mu A/cm^2$  e  $0,31 V$ , respectivamente e o fator de preenchimento  $FF$ ,  $0,20$ .

## Eficiência quântica externa (IPCE)

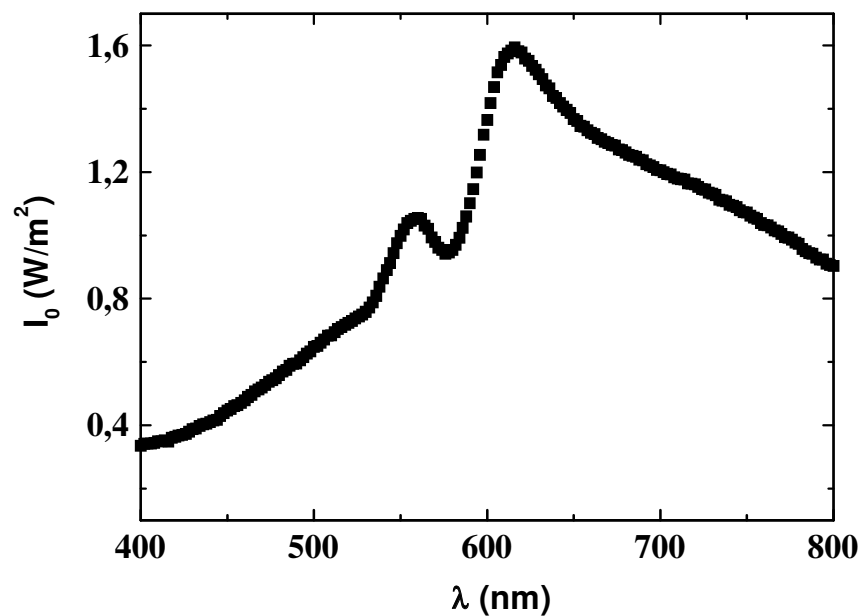
O espectro dinâmico é obtido medindo-se a resposta elétrica do dispositivo sob iluminação monocromática, em função do comprimento de onda, sem tensão externa aplicada. A figura 3.6 mostra este espectro para o dispositivo em análise (onde o polímero P3HT é a camada foto ativa). O gráfico fornece a densidade de fotocorrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ) em  $\mu A/cm^2$  pelo comprimento de onda ( $\lambda$ ) em nanômetros.

Os máximos em fotocorrente ocorrem na região de absorção do polímero, onde a fonte de luz utilizada nesta medida foi uma lâmpada de tungstênio, cujo espectro está mostrado na seção 2.3.



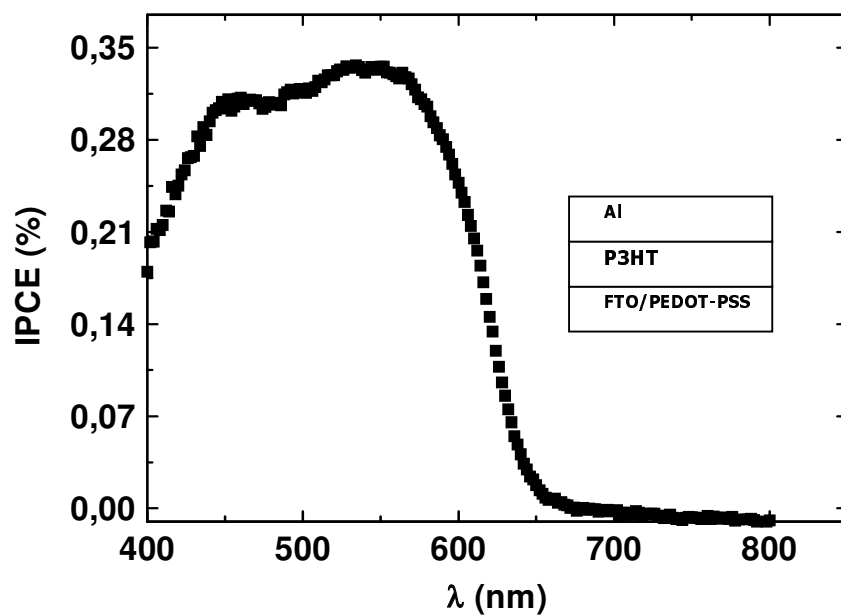
**Figura 3.6** – Espectro dinâmico para o dispositivo "monocamada" onde o polímero P3HT é a camada foto ativa.

Para o cálculo da eficiência (IPCE), é necessário o valor da intensidade luminosa da fonte ( $I_0$ ), a qual está representada na figura 3.7.



**Figura 3.7** – Intensidade de luz incidente por comprimento de onda que chega à amostra.

Tendo conhecido os valores de  $J_{SC}$  e  $I_0$ , é possível então calcular a eficiência quântica externa (IPCE%) através da equação 1.3.1 para o dispositivo (figura 3.8).

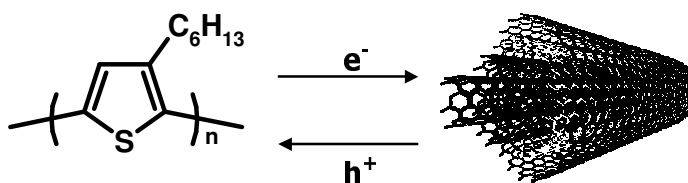


**Figura 3.8** – IPCE% para o dispositivo em monocamada P3HT. O máximo em eficiência é de aproximadamente 0,33 %.

O mecanismo de formação da fotocorrente e posterior transporte das cargas aos eletrodos está limitado pelo dispositivo construído apenas com um material como camada ativa (como o fotodetector FTO/PEDO-PSS/P3HT/Al). O éxciton formado precisa difundir na camada polimérica até a interface polímero/metal (região de alto campo elétrico), onde é dissociado e contribui para a fotocorrente já na forma de cargas livres. Como o comprimento de difusão do éxciton é da ordem de poucos nanômetros ( $\sim 10$  nm), as cargas podem se recombinar antes de chegar aos eletrodos.

Esta eficiência de foto-conversão pode ser melhorada com a construção de um dispositivo onde a camada foto ativa é composta por dois materiais com diferentes valores de eletroafinidade. Assim, a dissociação pode ser aumentada dentro do polímero caso existam regiões que se comportem como a interface polímero/metal, ou seja, a formação de uma rede de *heterojunções* distribuídas em todo o filme. Desta forma, um material comporta-se como doador de elétrons e o outro, como aceitador.

Os *nanotubos de carbono* são estruturas nanométricas que apresentam características elétricas interessantes, apresentando comportamento semicondutor a metálico. Assim, são ótimos candidatos para a fabricação de dispositivos fotodetectores, com o propósito de formar heterojunções, misturando-os a polímeros conjugados fotossensíveis, com o propósito de promover a dissociação e o transporte de cargas. Com este intuito, dispositivos fotodetectores foram construídos utilizando misturas de P3HT e uma nova classe de nanotubos de carbono que apresentam múltiplas camadas e são preenchidos com óxido de ferro. Espera-se então, que o polímero P3HT doe os elétrons aos nanotubos de carbono (figura 3.9). A presença do óxido nos nanotubos obtém-se através da síntese por CVD, onde o precursor é uma molécula de ferroceno (a síntese é descrita na seção 2.1, capítulo 2). A próxima seção irá apresentar a influência destes nanotubos de carbono na eficiência dos dispositivos.

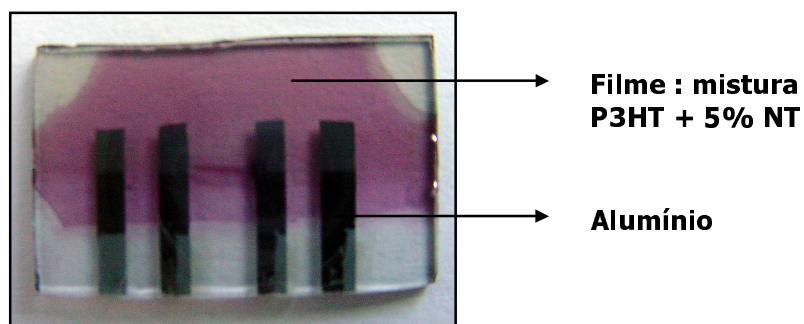


**Figura 3.9** – Formação da heterojunção "doador-aceitador". Com a mistura, espera-se que o polímero P3HT doe elétrons aos nanotubos de carbono.

### 3.3 Misturas de P3HT e nanotubos de carbono

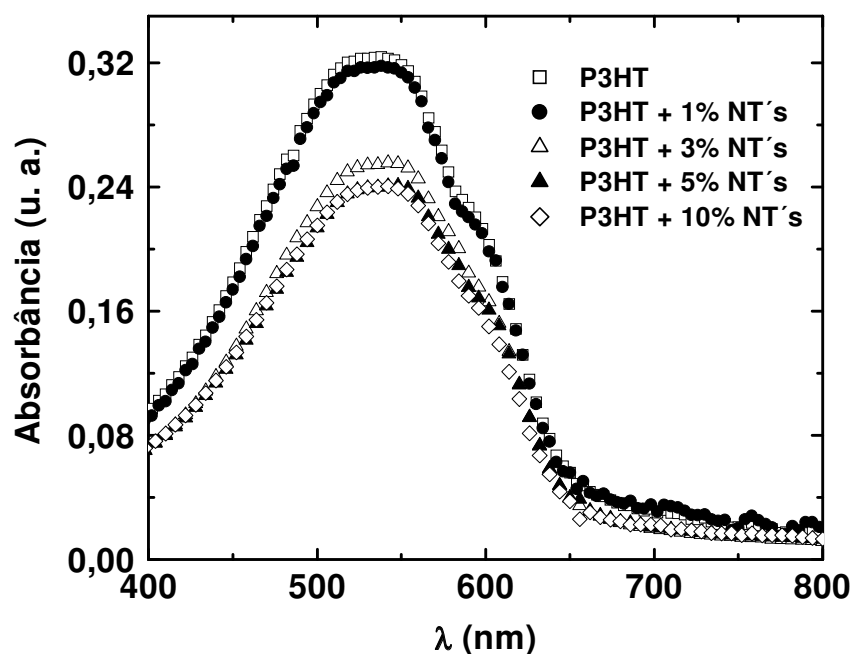
#### Características ópticas e morfológicas

Os nanotubos foram dispersos em solução de P3HT em diferentes concentrações: 1, 3, 5 e 10% relativamente à massa do polímero. Os filmes obtidos por centrifugação (*spin coating*) não apresentaram variações de espessura, onde a média foi em torno de 45 nm e a qualidade apresentada foi a mesma para todos os filmes. A figura 3.10 mostra a fotografia de uma amostra em que a camada ativa é composta por um filme da mistura de P3HT com 5% de nanotubos de carbono.



**Figura 3.10** – Fotografia de uma amostra de FTO/PEDOT-PSS/mistura (P3HT + 5% NT)/Al. A qualidade do filme é boa, apresentando homogeneidade.

A figura 3.11 mostra os espectros de absorção para as misturas. Para comparação, o espectro do polímero também é apresentado (quadrados abertos).

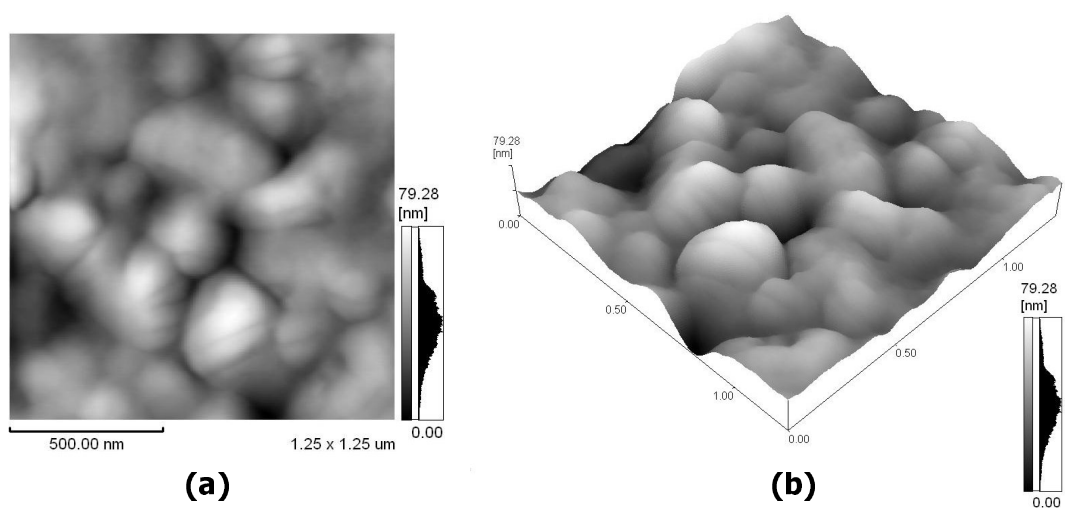


**Figura 3.11** – Espectros de absorção para os filmes obtidos pelas misturas de P3HT e nanotubos de carbono em diferentes concentrações. O espectro para o polímero é apresentado para comparação (quadrados abertos).

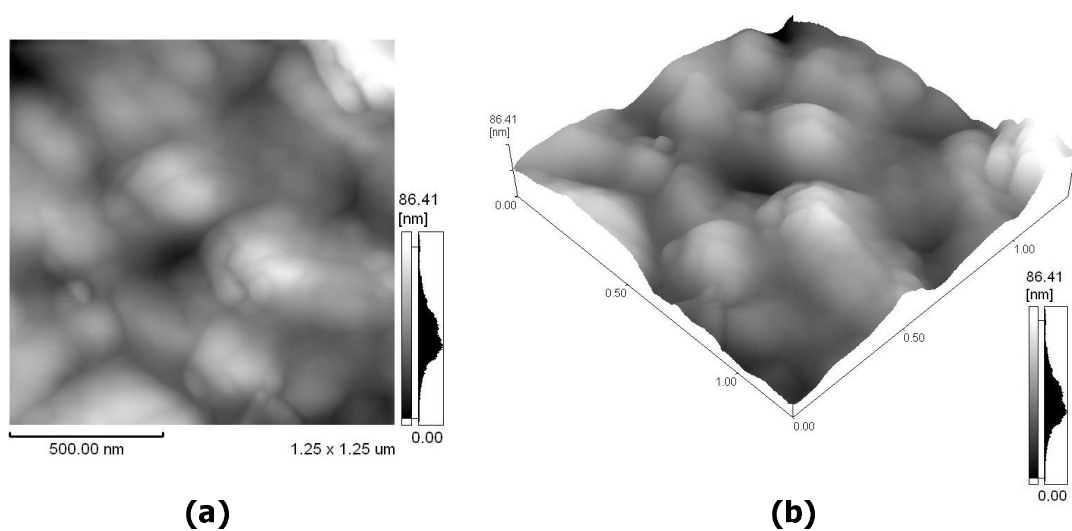
A absorção de luz pelo polímero na faixa de 400-800 nm diminui à medida que a quantidade de nanotubos é adicionada à mistura, por exemplo, para 1% (círculos fechados) e 10% (losangos abertos).

Assim como as espessuras, a morfologia a superfície dos filmes não é alterada pela quantidade de nanotubos que é adicionada às misturas. Este fato pode ser observado pelas imagens feitas por microscopia de força atômica para misturas contendo 1 % (figura 3.12) e 10% de nanotubos (figura 3.13).

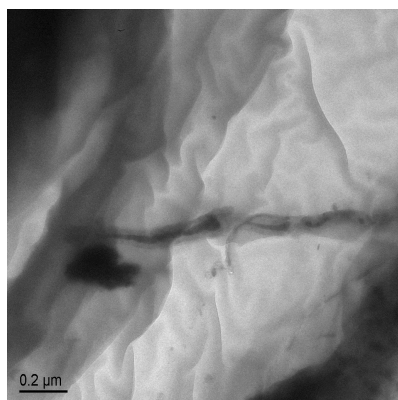
Comparando estas imagens àquela do filme de P3HT (figura 3.2), nenhuma mudança considerável é observada. Os nanotubos de carbono estão dispersos e não dissolvidos nas soluções para a preparação dos filmes e, com isso, não há separação de fase nas misturas. Esta dispersão pode ser observada em imagens de microscopia eletrônica de transmissão para a mistura de P3HT e 20% em massa de nanotubos de carbono (figura 3.14).



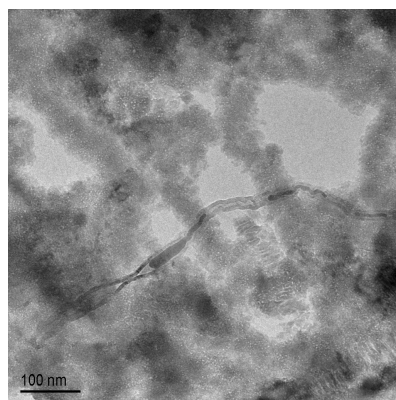
**Figura 3.12** – (a) Imagem topográfica do filme da mistura de P3HT com 1% de nanotubos de carbono obtida em modo tapping. (b) Representação tridimensional. Área de 1,25 x 1,25 μm



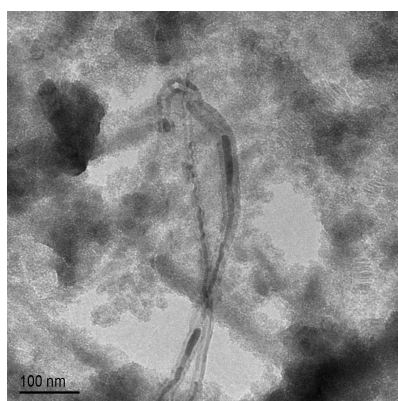
**Figura 3.13** – (a) Imagem topográfica do filme da mistura de P3HT com 10% de nanotubos de carbono obtida em modo tapping. (b) Representação tridimensional. Área de 1,25 x 1,25 μm.



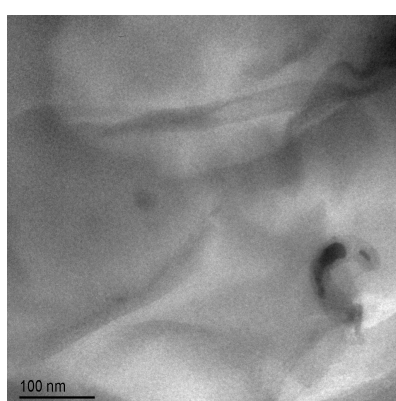
**(a)**



**(b)**



**(c)**



**(d)**

**Figura 3.14** – *Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas para uma mistura de P3HT e 20% em massa de nanotubos de carbono, bem visíveis em (a) e (d). As imagens mostram que o polímero P3HT envolve os nanotubos de carbono. As imagens foram feitas por Marcela M. Oliveira, CME-UFPR.*



## Utilização de nanotubos em dispositivos fotodetectores

A camada fotoativa dos fotodetectores é agora composta pelos filmes de misturas do polímero P3HT e nanotubos de carbono disposta em estrutura sanduíche. Foram construídos quatro (4) dispositivos diferentes, conforme a quantidade de nanotubos adicionada à mistura:

<i>Dispositivo</i>	<i>Camada fotoativa</i>
<b>A</b>	P3HT + <b>1%</b> de nanotubos de carbono
<b>B</b>	P3HT + <b>3%</b> de nanotubos de carbono
<b>C</b>	P3HT + <b>5%</b> de nanotubos de carbono
<b>D</b>	P3HT + <b>10%</b> de nanotubos de carbono

**Tabela 3.1** – *Diferentes dispositivos relativos à quantidade de nanotubos adicionada à mistura na camada fotoativa.*

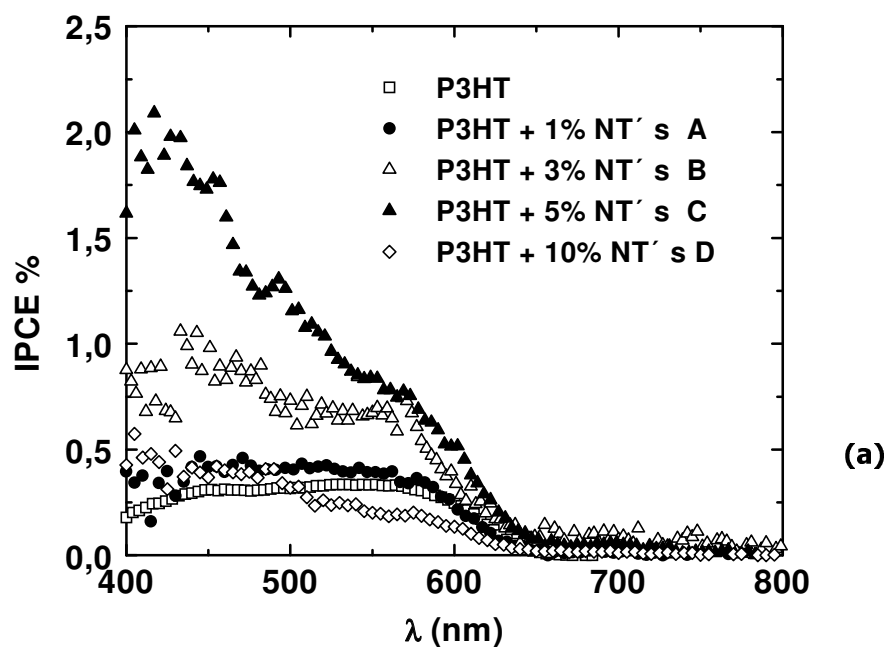
## Eficiência Quântica Externa (IPCE)

A influência dos nanotubos de carbono nos dispositivos fotodetectores é bem expressiva na medida da eficiência quântica externa. A figura 3.15 representa as eficiências para o dispositivo monocamada P3HT e para as misturas (dispositivo A, B, C e D).

A eficiência quântica externa para as misturas é maior que para o polímero puro (quadrados abertos) e é aumentada até uma quantidade de 5% (dispositivo C). Esta eficiência é aproximadamente 400% maior (em 500 nm, por exemplo) do que àquela observada para o dispositivo contendo apenas o polímero como camada ativa. A tabela da figura 3.15 mostra alguns valores de eficiência para luz monocromática em 550 nm. O valor máximo ocorre para o dispositivo C (5% de nanotubos) e cai abruptamente para uma quantidade de 10% de nanotubos adicionada à mistura, indicando a existência de uma quantidade máxima de nanotubos que pode ser adicionada ao sistema visando aumentar a eficiência do mesmo.

Este aumento em eficiência até certo valor apresenta um comportamento oposto à absorção dos filmes (ver figura 3.11). A eficiência aumenta à medida que se aumenta a quantidade de nanotubos e a absorção pelo polímero diminui. Isto indica que, com o

aumento de nanotubos, os filmes absorvem menos luz, porém convertem mais fótons em elétrons (eficiência de *foto-conversão*), promovendo o transporte das cargas aos eletrodos. Este resultado mostra que a presença de nanotubos aumenta a dissociação dos éxcitons e conseqüentemente a eficiência de foto-conversão.



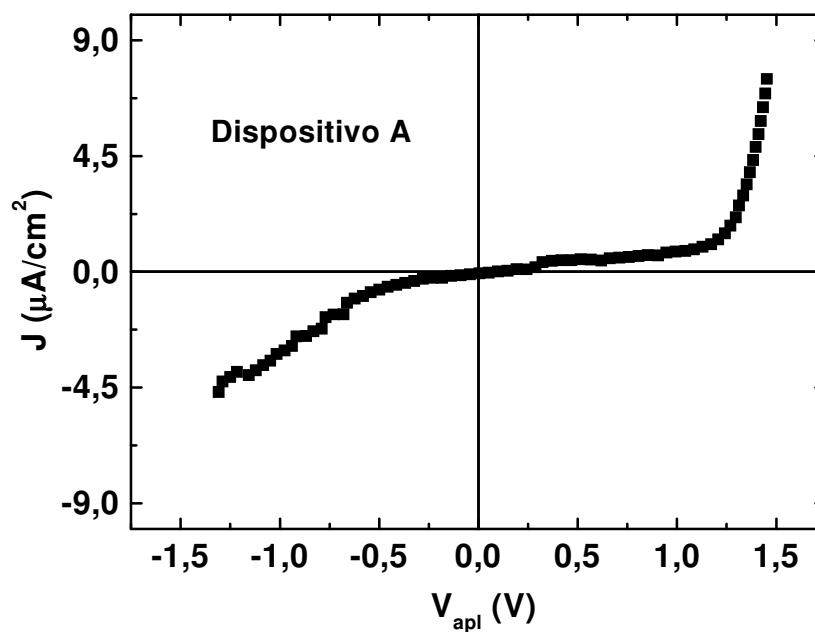
DISPOSITIVO	IPCE % (550 nm)
P3HT	0,33
Mistura 1 % (A)	0,39
Mistura 3 % (B)	0,67
Mistura 5 % (C)	0,83
Mistura 10 % (D)	0,20

**Figura 3.15** – Eficiência quântica externa (IPCE%). (a) medida a partir dos espectros dinâmicos dos dispositivos. (b) tabela comparativa de eficiências em 550 nm. NT's: nanotubos de carbono.

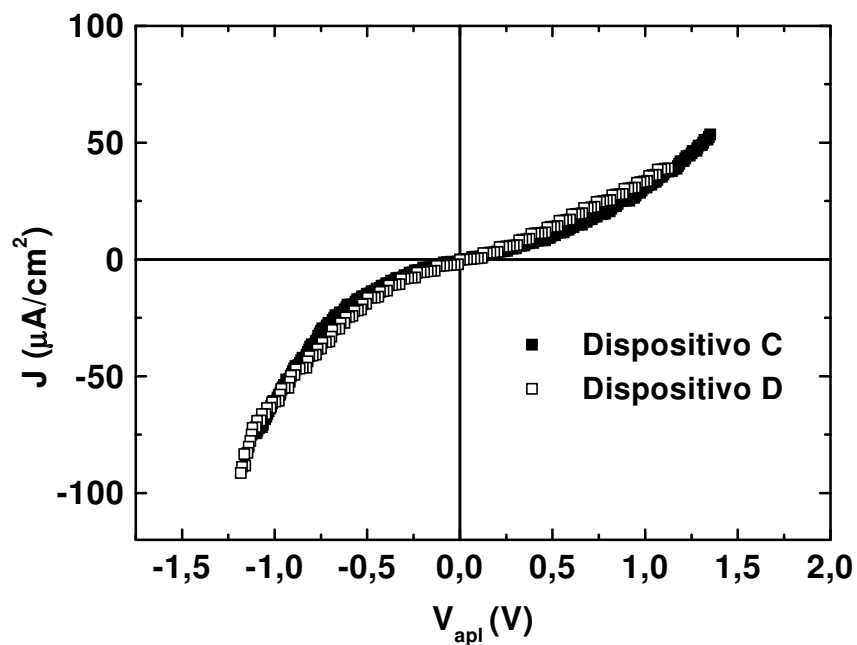
## Medidas Eléctricas

As propriedades eléctricas dos dispositivos são fortemente alteradas com a introdução de nanotubos na matriz polimérica. A figura 3.16 mostra a curva característica  $J \times V$  sem incidência de luz para o dispositivo A e a figura 3.17 para os dispositivos C e D.

Com apenas 1% de nanotubos misturados ao polímero, o dispositivo começa a perder a característica retificadora para tensão reversa (figura 3.16), em comparação ao P3HT. Este comportamento é mais expressivo à medida que a quantidade de nanotubos é adicionada ao sistema (figura 3.17). Há um aumento de corrente eléctrica comparada ao P3HT e ao dispositivo "A" e, além disso, as curvas são muito semelhantes (dispositivo "C" e "D"). Isto leva a crer que acima de uma quantidade máxima de nanotubos (5% relativo à massa do polímero), as propriedades eléctricas dos nanotubos são dominantes à medida que são adicionados ao sistema. Este comportamento é discutido posteriormente no estudo das propriedades eléctricas dos nanotubos de carbono utilizados neste trabalho.

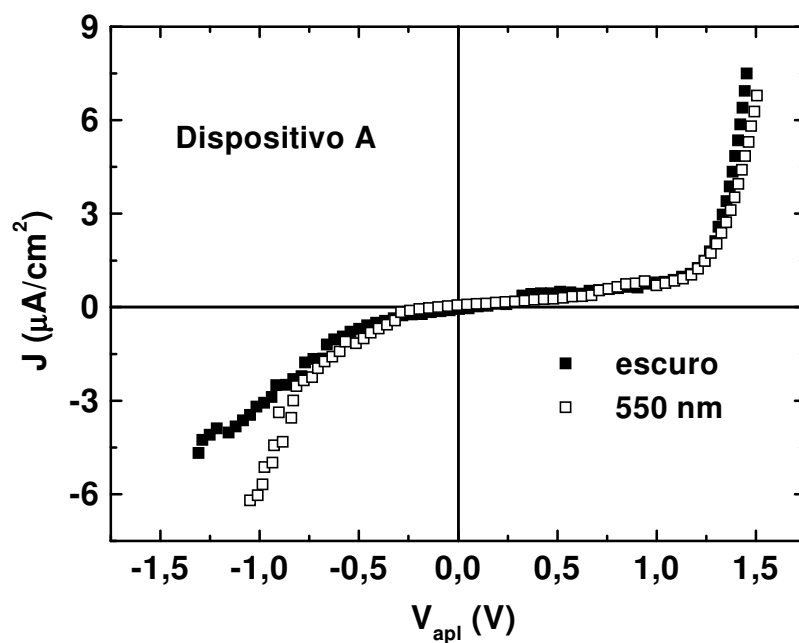


**Figura 3.16** –  $J \times V$  para o dispositivo "A" (1% de nanotubos adicionados à mistura) sem incidência de luz.

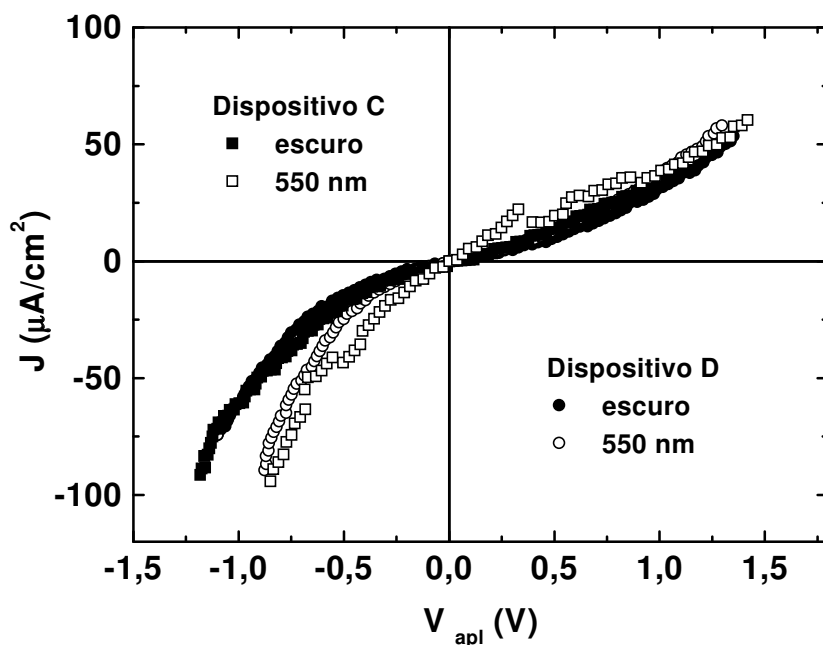


**Figura 3.17** –  $J \times V$  para os dispositivos "C" (5% de nanotubos adicionados à mistura) e "D" (10% de nanotubos adicionados à mistura – quadrados abertos) sem incidência de luz.

A contribuição da fotocorrente é muito pequena em medidas  $J \times V$  com incidência de luz monocromática (550 nm). As figuras 3.18 e 3.19 mostram este resultado.

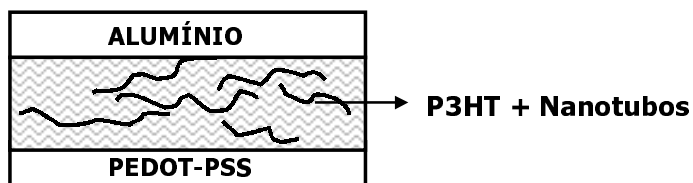


**Figura 3.18** –  $J \times V$  para o dispositivo "A" com incidência de luz monocromática de 550 nm.



**Figura 3.19** –  $J \times V$  para os dispositivos "C" e "D" com incidência de luz monocromática de 550 nm.

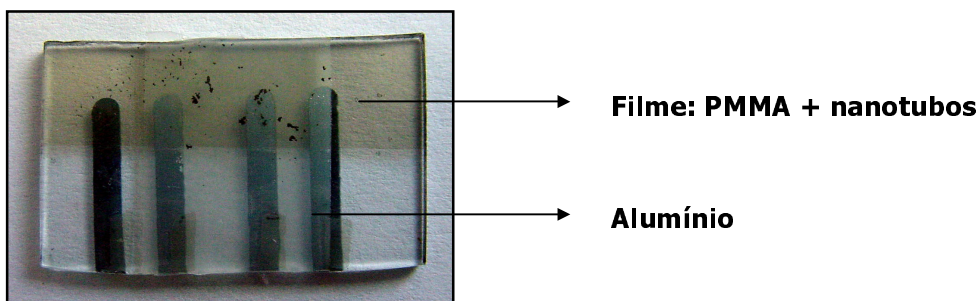
Como pôde ser visto, as curvas  $J \times V$  onde existem nanotubos de carbono mostram que a condutividade na amostra aumenta significativamente. Os filmes das misturas tornam-se menos resistivos e a queda de potencial sobre a amostra é muito pequena. Na literatura foi reportado que pequenas quantidades ( $<1\%$ ) de nanotubos em misturas de polímeros são suficientes para atingir o limiar de percolação<sup>23</sup> [75]. A figura 3.20 é uma representação esquemática da amostra PEDOT-PSS/mistura (P3HT + nanotubos)/Al, indicando que a quantidade de nanotubos dispersos no filme pode formar uma "rede condutora".



**Figura 3.20** – Dispositivo feito com misturas de P3HT e nanotubos de carbono dispostas entre eletrodos de PEDOT-PSS e alumínio. O aumento de nanotubos diminui a resistência do filme, podendo formar uma rede condutora através da amostra.

<sup>23</sup> percolação: quantidade mínima de material para a formação de uma rede contínua através de uma amostra.

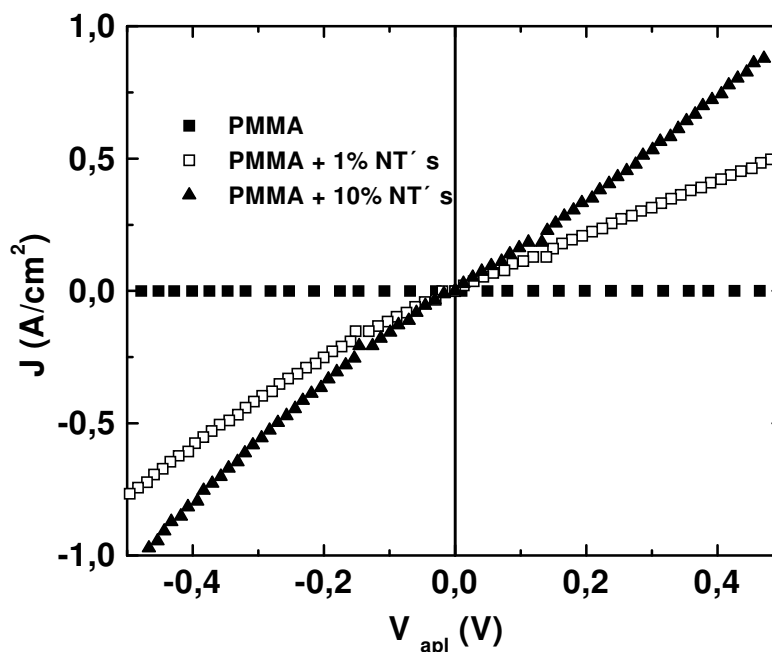
Com o objetivo de verificar as propriedades elétricas de injeção e transporte de cargas pelos nanotubos de carbono, dispositivos monocamadas semelhantes àqueles foram construídos em que as misturas P3HT + nanotubos eram camadas ativas e os eletrodos eram compostos por FTO/PEDOT-PSS e alumínio. O polímero semicondutor P3HT foi substituído pelo polímero Poli(metil metacrilato) (PMMA), que apresenta comportamento isolante para baixos valores de tensão aplicada. Assim, espera-se que as respostas elétricas, dadas pelas curvas  $J \times V$  sejam responsáveis somente pela presença dos nanotubos de carbono na matriz (isolante) polimérica. Porém, é necessário ressaltar que os nanotubos de carbono não dispersam como em solução de P3HT e os filmes de misturas com PMMA apresentaram agregados de nanotubos, como pode ser visto na figura 3.21. Esta figura mostra a fotografia de uma amostra, cujo filme da camada ativa é composto por PMMA + 5% de nanotubos de carbono.



**Figura 3.21** – Fotografia de uma amostra de FTO/PEDOT-PSS/mistura (PMMA + 5% NT). A qualidade não é muito boa (homogênea) e o filme apresenta agregados de nanotubos.

A figura 3.22 mostra o diagrama  $J \times V$  para dispositivos com 0% (somente PMMA), 1% e 10% de nanotubos adicionados às misturas.

As espessuras encontradas para os filmes foram as mesmas e em torno de 100 nm. Apesar de os filmes apresentarem agregados de nanotubos, ainda assim foi possível notar que a corrente aumenta drasticamente com apenas 1% de nanotubos misturados à matriz de PMMA (quadrados abertos, figura 3.22). Quando se adiciona a quantidade de 10%, o número distribuído de pequenos pontos aumenta no filme, aumentando a mudança da curva  $J \times V$  para um comportamento resistivo.

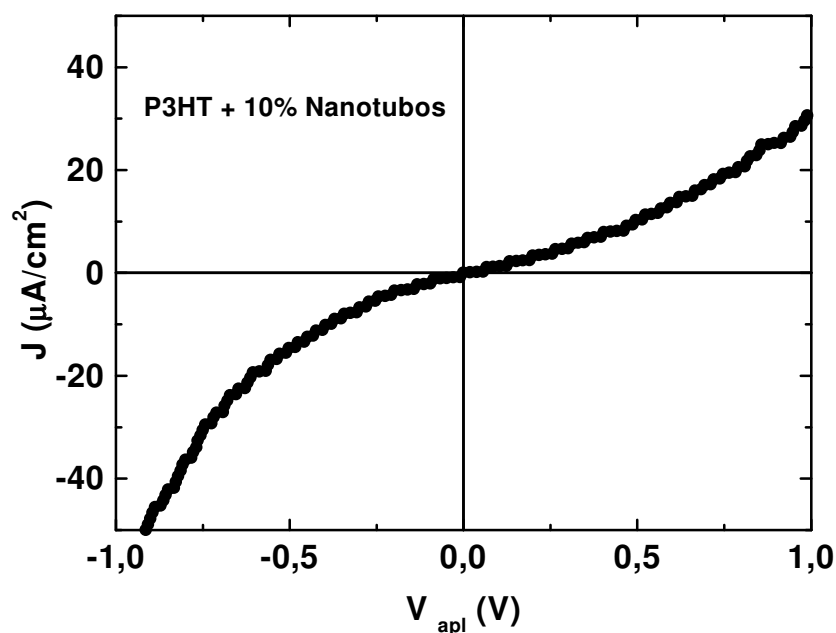


**Figura 3.22** -  $J \times V$  para o polímero PMMA e misturas de PMMA com nanotubos de carbono em concentrações de 1% e 10% com a mesma espessura de 100 nm.

Comparando a forma da curva com 10% de nanotubos e a magnitude da densidade de corrente (PMMA, figura 3.22 e P3HT, figura 3.23), é possível mostrar que o transporte na mistura P3HT/nanotubos não é exclusivamente feito pelos nanotubos de carbono. A maioria deles está envolta pelo polímero P3HT (como foi possível visualizar pelas imagens de MET, figura 3.14) e as curvas características  $J \times V$  resultam do transporte através do polímero semiconductor e dos nanotubos *metálicos*. Neste caso, a corrente é o resultado do transporte elétrico em ambos os materiais na mistura, diferentemente do que ocorre para misturas com o PMMA, as características elétricas mostradas são responsáveis apenas pelos nanotubos de carbono dispersos na matriz isolante.

Observou-se que sob iluminação (na mesma faixa espectral para o P3HT), as misturas de PMMA com nanotubos não exibem fotocorrente. O que pode ser explicado pelo fato de que ambos os materiais não absorvem luz nesta faixa de energia.

O fato de os nanotubos dominarem as propriedades elétricas para concentrações acima de um certo valor pode explicar a falta de tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) observada nas curvas características  $J \times V$ . A condutividade diminui o campo elétrico interno dos dispositivos necessário para a dissociação de éxcitons e transporte das cargas aos eletrodos.

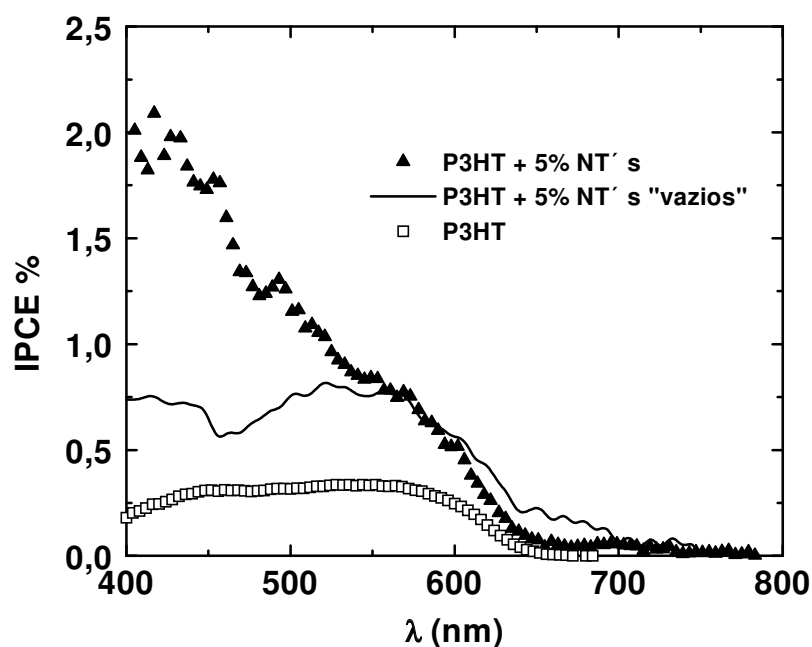


**Figura 3.23** –  $J \times V$  no escuro para um dispositivo fotovoltaico em que a camada ativa é composta por uma mistura de P3HT e 10% de nanotubos de carbono.

Os resultados mostrados até então são de misturas de polímeros com os nanotubos de carbono de múltiplas camadas preenchidos com óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), produzidos no laboratório de Química de Materiais na UFPR. Com o objetivo de investigar a influência do óxido dentro dos nanotubos nas propriedades dos dispositivos fotovoltaicos, alguns testes foram feitos para dispositivos construídos com mistura de P3HT e nanotubos de múltiplas camadas “vazios” (sem óxido de ferro), obtidos pela síntese de *descarga de corrente*. Os filmes foram obtidos com os mesmos procedimentos realizados para amostras de misturas de P3HT e MWNTs com óxido e apresentaram as mesmas características de morfologia.

A figura 3.24 mostra o resultado para a eficiência quântica externa (IPCE%) (linha cheia). O dispositivo analisado mostra um aumento em fotocorrente quando comparado a dispositivos onde somente o polímero P3HT é a camada fotossensível. Porém, sua eficiência é ainda um tanto mais baixa (por exemplo, em 500 nm) quando se compara aos nanotubos preenchidos. Isto indica que a presença de óxido de ferro dentro dos nanotubos auxilia na dissociação de cargas nas interfaces polímero/nanotubos e conseqüente transporte aos eletrodos.





**Figura 3.24** – IPCE% para dispositivos feitos com nanotubos vazios (linha cheia), para comparação, dispositivos somente com P3HT (quadrados abertos) e com nanotubos preenchidos (triângulos fechados).

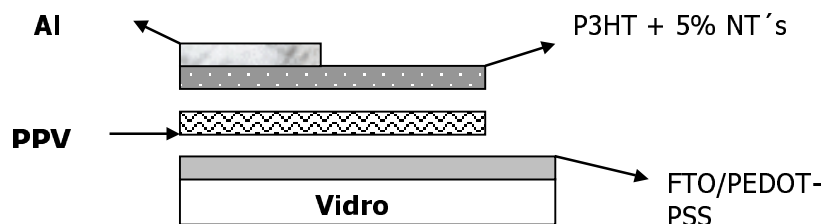
### 3.4 Alguns aspectos de engenharia em dispositivos

#### Dispositivos Bicamada

Após o estudo da aplicabilidade de nanotubos de carbono em dispositivos fotovoltaicos feitos com misturas de polímeros, é necessário agora trabalhar com alguns aspectos de engenharia para melhorar o desempenho dos dispositivos fotodetectores, como, por exemplo, a geometria do dispositivo em estrutura bicamada.

Apesar de a eficiência quântica externa aumentar com a concentração de nanotubos até um valor máximo, algumas características importantes como tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) e fator de preenchimento (FF) não foram encontradas nos dispositivos monocamadas (misturas de P3HT e nanotubos de carbono). As medidas elétricas mostraram que os nanotubos de carbono têm dominância nestas propriedades depois do valor máximo de 5% em concentração adicionada às misturas. Isto está vinculado à diminuição do campo elétrico no interior da camada fotoativa, tornando a dissociação dos éxcitons e o transporte de cargas aos eletrodos mais difíceis.

Com a intenção de melhorar o desempenho do dispositivo, uma estrutura “bicamada” é proposta (figura 3.25), onde se inclui uma camada de poli(p-fenileno vinileno) (PPV) após o primeiro eletrodo FTO/PEDOT-PSS. O polímero PPV foi utilizado nesta fase do trabalho por ser insolúvel na maioria dos solventes orgânicos. Assim, a camada seguinte não irá dissolver a camada de PPV, evitando a mistura dos materiais.



**Figura 3.25** – Estrutura do dispositivo bicamada. Um filme de PPV é depositado sobre o cátodo (FTO/PEDOT-PSS).

Na segunda camada, se fez uso do polímero P3HT e da mistura de P3HT com 5% de nanotubos de carbono preenchidos, obtendo-se dois dispositivos bicamadas diferentes. A quantidade de 5% foi escolhida por apresentar um melhor resultado em eficiência para os dispositivos monocamadas de misturas.

O polímero PPV também foi utilizado em dispositivo fotodetector na estrutura monocamada para comparação dos resultados em eficiência quântica externa, que será apresentada a seguir.

### **Eficiência Quântica Externa (IPCE)**

A figura 3.26 mostra as eficiências (IPCE%) encontradas para o dispositivo bicamada (PPV + mistura P3HT/nanotubos) além de mostrar, para efeito de comparação, os resultados para um dispositivo bicamada (PPV + P3HT) e para um dispositivo monocamada PPV.

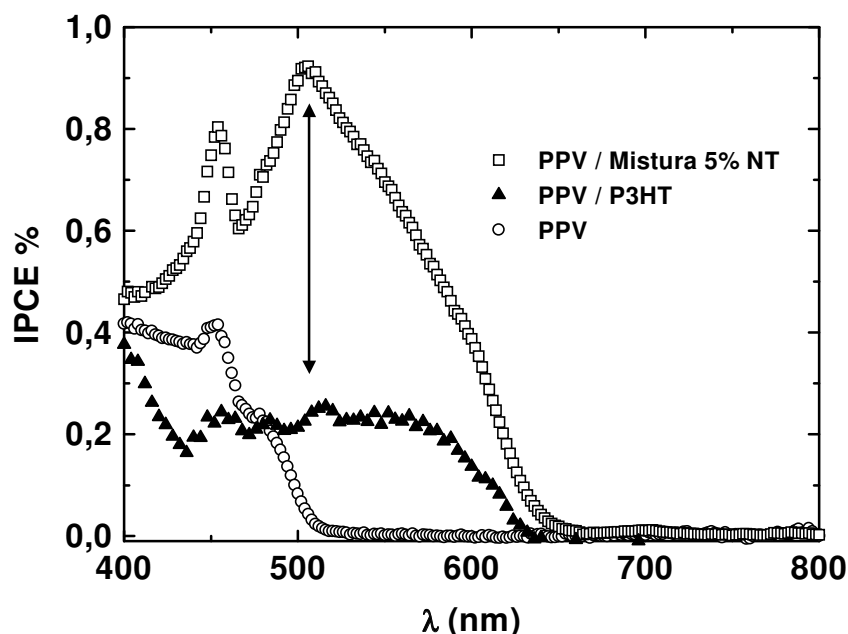
Nota-se claramente a diferença encontrada em eficiências para os três dispositivos. Para o dispositivo monocamada FTO/PEDOT-PSS/PPV/Al (círculos abertos), a eficiência é baixa pela mesma razão do dispositivo analisado na seção 3.2, onde o polímero P3HT era a camada fotoativa. Os éxcitons formados pela absorção de luz devem difundir até a região de alto campo para a dissociação e podem sofrer

recombinação. Nota-se também que a fotocorrente criada neste dispositivo está na mesma faixa de absorção do polímero semiconductor PPV (figura 3.27).

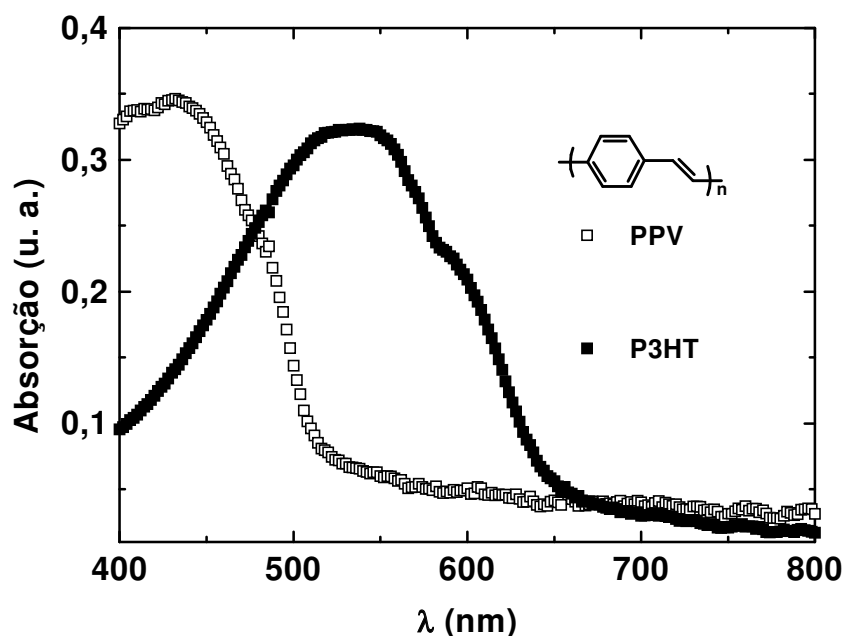
Para o dispositivo bicamada FTO/PEDOT-PSS/PPV/P3HT/Al (triângulos fechados), a eficiência também é baixa. Ambos os materiais são bons transportadores de portadores positivos (buracos), assim, torna-se difícil a dissociação e transporte dos elétrons ao cátodo.

A curva de eficiência mostra que existe fotocorrente nas regiões onde ambos os polímeros absorvem luz (figura 3.27), garantindo que existe a criação e dissociação de éxcitons nos dois materiais. A absorção do polímero PPV ocorre próxima ao ultravioleta e o máximo está em torno de 450 nm, enquanto que para o polímero P3HT, o máximo em absorção ocorre em torno de 525 nm.

O maior valor de eficiência é encontrado para o dispositivo onde os nanotubos de carbono estão presentes na segunda camada fotoativa FTO/PEDOT-PSS/PPV(P3HT/nanotubos)/Al (quadrados abertos). A eficiência é incrivelmente aumentada comparada ao dispositivo bicamada (PPV/P3HT) (figura 3.26). Este resultado é importante, pois mostra que realmente existe a transferência de carga foto-induzida não só do polímero P3HT, como também do PPV, para os nanotubos de carbono, uma vez que existe fotocorrente nas regiões onde os dois materiais absorvem luz (figura 3.27).



**Figura 3.26** – IPCE% para o dispositivo bicamada PPV/Mistura 5% nanotubos (quadrados abertos). Por comparação, a eficiência para um dispositivo bicamada PPV/P3HT (triângulos fechados) e um dispositivo monocamada PPV (círculos abertos) é também apresentada.

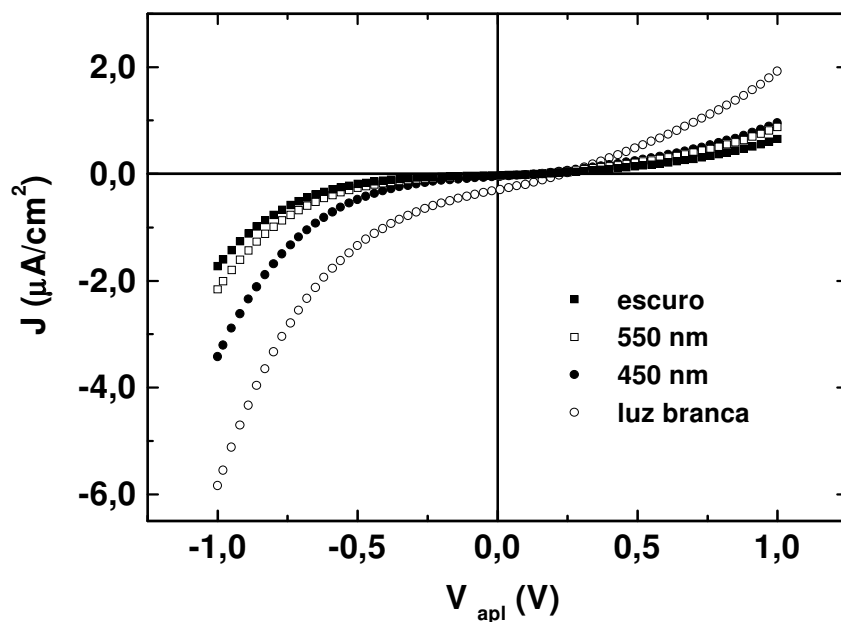


**Figura 3.27** – Espectros de absorção para o polímero PPV (quadrados abertos) e para o polímero P3HT (quadrados fechados).

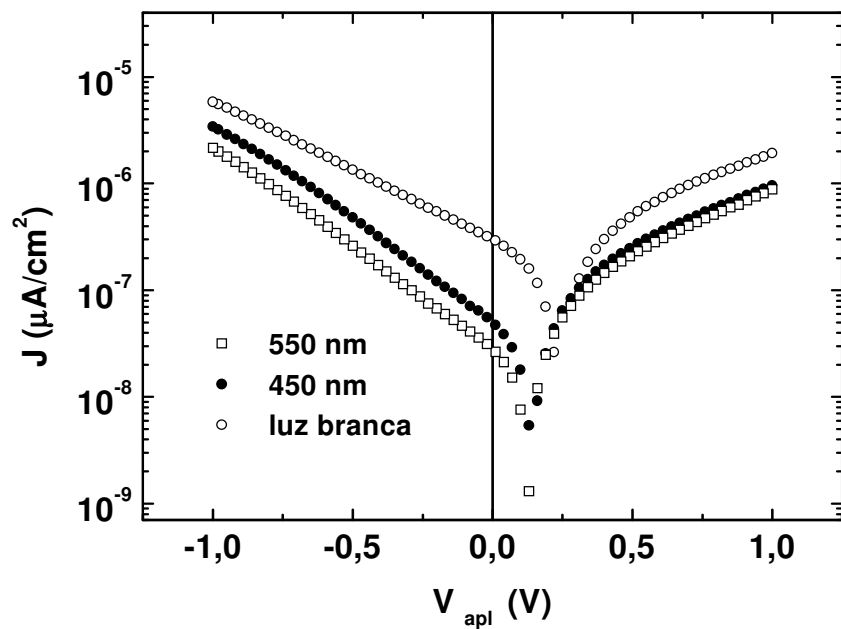
## Medidas Elétricas

Serão apresentadas as medidas elétricas que fornecem as características  $J \times V$  para o dispositivo bicamada, onde os nanotubos de carbono preenchidos foram utilizados (FTO/PEDOT-PSS/PPV/(P3HT+nanotubos)/Al. Obtiveram-se respostas elétricas sem incidência de luz (escuro), com incidência de luz monocromática de 450 nm, 550 nm e sob iluminação de luz branca.

A figura 3.28 mostra este resultado. Existe diferença das curvas  $J \times V$  no escuro e sob iluminação, mostrando a existência de fotocorrente. Nota-se que a forma das curvas é totalmente alterada para o dispositivo bicamada comparado aos dispositivos monocamadas (com misturas de polímero e nanotubos). A figura 3.29 mostra o mesmo gráfico para as medidas sob incidência de luz em escala semilogarítmica, onde se torna mais fácil a visualização dos valores de tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ). Sob iluminação de luz monocromática de 450 nm e 550 nm, obtiveram-se tensões de circuito aberto de 0,14 V e 0,13 V, respectivamente, e sob iluminação de luz branca, 0,22V.



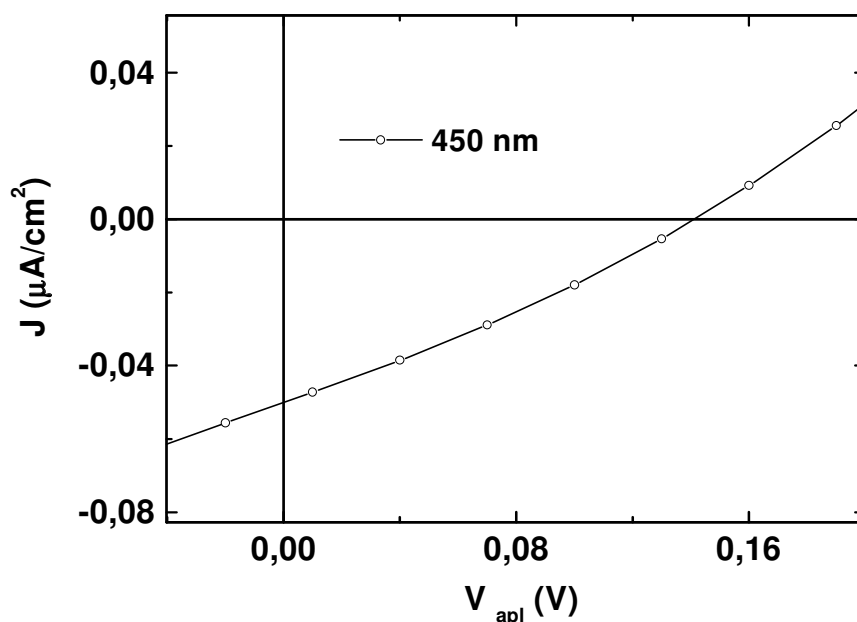
**Figura 3.28** –  $J \times V$  para o dispositivo bicamada (FTO/PEDOT-PSS/PPV/Mistura (P3HT+nanotubos)/Al). As medidas foram realizadas no escuro (quadrados fechados), sob iluminação monocromática de 550 nm (quadrados abertos), 450 nm (círculos fechados) e sob iluminação de luz branca (círculos abertos).



**Figura 3.29** –  $J \times V$  em escala semi-log para o dispositivo bicamada sob iluminação. Os valores encontrados para tensão de circuito aberto foram de 0,14 V e 0,13V para iluminações de 450nm e 550nm, respectivamente, e de 0,22 V para iluminação de luz branca.

A figura 3.30 mostra um aumento (zoom) para a curva  $J \times V$  sob iluminação monocromática de 450 nm. Com esta visualização, pode-se observar que, para o dispositivo bicamada foi possível fazer o cálculo do fator de preenchimento (FF), obtendo-se um valor de 0,27 ou 27%.

Estes resultados mostraram que a idéia de manter o campo elétrico dentro do dispositivo funcionou com a inserção de uma camada extra depois do anodo. A forma da curva característica  $J \times V$  mudou significativamente, mostrando parâmetros importantes como  $V_{oc}$  e FF. Contudo, os valores encontrados para a eficiência quântica externa são ainda muito baixos. É importante ressaltar que a utilização de nanotubos de carbono (múltiplas camadas e preenchidos com óxido de ferro) é nova na área de fotodetectores orgânicos. Além disso, o polímero comercial P3HT não apresenta altos valores de fotoluminescência, conseqüentemente a taxa de estados excidos (éxcitons) é baixa e, portanto, a eficiência de fotoconversão não é significativa.



**Figura 3.30** – Aumento (zoom) da curva  $J \times V$  em escala linear para o dispositivo bicamada FTO/PEDOT-PSS/PPV/mistura (P3HT + nanotubos)/Al sob iluminação monocromática de 450 nm.

## CAPÍTULO 4

### CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

#### **Conclusão**

Os dispositivos fotodetectores feitos com misturas de Poli (3-hexil tiofeno) e nanotubos de carbono (múltiplas camadas preenchidos com óxido de ferro) apresentaram um aumento em eficiência quântica externa em relação aos dispositivos feitos somente com o polímero. Este aumento está relacionado à transferência de carga fotoinduzida entre os materiais e, portanto, à dissociação e transporte de cargas aos eletrodos. Porém, este aumento em eficiência atinge um valor máximo para certa quantidade de nanotubos acrescentada à mistura. Acima deste valor, as características elétricas ( $J \times V$ ) são principalmente controladas pelos nanotubos de carbono.

Com a investigação das propriedades elétricas dos nanotubos dispersos em uma matriz isolante (PMMA), observou-se que a condutividade nestas amostras é devida apenas aos nanotubos dispersos no polímero e, em torno de 10% em concentração de nanotubos, com as curvas  $J \times V$  alteradas para um comportamento resistivo. Além disso, nenhum comportamento de fotocondução foi observado. Comparando às curvas  $J \times V$  para as misturas com 5% e 10% de nanotubos em P3HT, conclui-se que a resposta elétrica nestas amostras é devida ao transporte elétrico em ambos os materiais, ou seja, é uma característica elétrica do material (P3HT + nanotubos), apesar de os nanotubos estarem dominando estas propriedades.

Alguns testes para dispositivos fotodetectores feitos com nanotubos de carbono vazios (sem óxido de ferro) mostraram resultados inferiores em eficiência quântica externa comparada aos dispositivos feitos com nanotubos preenchidos, indicando que o óxido de ferro pode auxiliar na dissociação e transporte de cargas nos dispositivos.

Com o objetivo de melhorar alguns aspectos de engenharia, a geometria “bicamada” modificou a curva característica  $J \times V$  do dispositivo, mostrando parâmetros importantes em dispositivos fotovoltaicos, como tensão de circuito aberto ( $V_{OC}$ ), fator de preenchimento (FF) e alguma retificação.

## **Trabalhos Futuros**

Com a viabilidade da aplicação de nanotubos de carbono em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, alguns estudos poderão ser investigados no propósito de melhorar o desempenho dos dispositivos. Aspectos como caracterização de materiais e utilização de novas geometrias são alguns exemplos.

Para a continuidade deste trabalho, são apresentadas algumas sugestões:

- Fazer uso de novos polímeros que apresentem alta taxa de fotoluminescência a fim de aumentar a eficiência de fotoconversão;
- Fabricar dispositivos fotodetectores utilizando-se da combinação de polímeros conjugados e nanotubos de carbono em camadas ativas formados em geometria bicamada e planar;
- Testar a aplicabilidade de nanotubos de carbono funcionando como eletrodos em dispositivos fotovoltaicos orgânicos.



# APÊNDICE

## PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS E CONGRESSOS

[1] C. D. Canestraro, M.C. Schnitzler, M.G.E. da Luz, A.J.G. Zarbin and L.S. Roman, **"Influence of Carbon Nanotubes in the Performance of Organic Photovoltaic Devices"**, III Encontro da SBPMat Brazilian MRS Meeting, 2004 (October), Foz do Iguaçu – PR / Brazil.

[2] C. D. Canestraro, M. C. Schnitzler, A. J. G. Zarbin and L.S. Roman, **"Organic Photodetectors Fabricated with Blends of Polythiophene and Carbon Nanotubes"**, XXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2004 (Maio), Poços de Caldas – MG / Brasil.

[3] A Y. Natori, C. D. Canestraro, L.S. Roman and A. M. Ceschin, **"Effect of Plastic Substrate on the Sheet Resistance and Morphology in Ink Jet Printed Polymer Conducting Films"**, II Encontro da SBPMat Brazilian MRS Meeting, 2003 (October), Rio de Janeiro – RJ / Brazil.

## Publicações

[1] C. D. Canestraro, M. C. Schnitzler, A. J. G. Zarbin, M. G. E. Da Luz and L. S. Roman, **"Carbon Nanotubes based Nanocomposites for Photocurrent Improvement"**, submetido para publicação.

[2] A Y. Natori, C. D. Canestraro, L.S. Roman and A. M. Ceschin, **"Modification of Electrical Resistance of Ink Jet Printed Organic Conducting Films by Changing of the Plastic Substrate"**, trabalho aceito para publicação na revista Materials Science and Engineering B.

---

## Referências Bibliográficas

- [1] C. K. Chiang, C. R. Finche, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Lois, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977).
- [2] K. A. J. Epstein, in *Handbook of Conducting polymers*, edited by T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds (Marcel Dekker, New York, 1998).
- [3] L. S. Roman, M. Berggren and O. Inganäs, *Appl. Phys. Lett.* **75** 3557 (1999).
- [4] Y. Yang and A. J. Heeger, *Nature* **372**, 344 (1994).
- [5] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar and P. Srivastava, *Science* **265**, 1684 (1994).
- [6] Z. Bao, A. Dodabalapur, <sup>a</sup> J. Lovinger, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 4108 (1996).
- [7] G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colanere, A. J. Heeger, *Nature* **357**, 477 (1992).
- [8] Y. Li, Y. Cao, J. Gao, D. Wang, G. Yu and A. J. Heeger, *Synth. Metals* **99**, 243 (1999).
- [9] C. Qiu, H. Chen, M. Wong and H. S. Kwok, *Synth. Metals* **140**, 101 (2003).
- [10] N. Tessler, N. T. Harrison and R. H. Friend, *Adv. Materials* **10**, 64 (1998).
- [11] Q. Xu, J. Ouyang and Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 23 (2003).
- [12] S. Tokito, M. Suzuki, F. Sato, M. Kamachi and K. Shirane, *Org. Electronics* **4**, 105 (2003).
- [13] N. Tessler, G. J. Denton, R. H. Friend, *Nature* **382**, 695 (1996).
- [14] F. Hide, M. Diaz-Garcia, B. Schwartz, M. Andersson, P. Qibing and A. J. Heeger, *Science* **273**, 1833 (1996).
- [15] L. S. Roman, W. Mammo, L. A. A. Pettersson, M. R. Andersson and O. Inganäs, *Adv. Materials* **10**, 774 (1998).
- [16] G. Yu, A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.* **78**, 4510 (1995).
- [17] M. Granström, K. Petrisch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson and R. H. Friend, *Nature* **395**, 257 (1998).
- [18] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci and J. C. Hummelen, *Adv. Func. Materials* **11**, 15 (2001).
- [19] J. Wang, G. Yu, G. Srdanov and A. J. Heeger, *Org. Electronics* **1**, 33 (2000).
- [20] P. W. Atkins, *Physical Chemistry* Sixth Edition (Oxford University Press, 1999).
- [21] A. J. Campbell, D. D. Bradley, D. G. Lidzey, *J. Appl. Phys.* **82**, 6326 (1997).

- 
- [22] O. Madelung, *Introduction to Solid-State Theory* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York 1978).
- [23] N. F. Mott, *Metal-insulator transitions – 2nd ed.* (Taylor & Francis, 1990).
- [24] S. Roth, *One-Dimensional Metals* (VCH Weinheim, 1995).
- [25] M. Terrones, *Anu. Ver. Mater. Res* **33**, 419 (2003).
- [26] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [27] H. J. Daí, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D.T. Colbert, R. E. Smalley, *Nature* **384**, 147 (1996).
- [28] C. Niu, E. K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, H. Tennent, *Appl. Phys. Lett* **70**, 1480 (1997).
- [29] P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl, *Science* **287**, 1801 (2000).
- [30] H. Zengin, W. Zhou, J. Jin, R. Czerw, D. W. Smith Jr, L. Echevoyen, D. L. Carroll, S. H. Foulger, and J. Ballato, *Adv. Materials* **14**, 1480 (2002).
- [31] E. Kymakis, G. A. J. Amaratunga, *Synth. Metals* **142**, 161 (2004).
- [32] R. Ramasubramaniam, J. Chen, H. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2928 (2003).
- [33] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, and Ph. Avouris, *Appl. Phys. Lett* **73**, 2447 (1998).
- [34] E. Kymakis and G. A. J. Amaratunga, *Appl. Phys. Lett* **80**, 112 (2002).
- [35] H. Ago, K. Petritsch, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, and R. H. Friend, *Adv. Materials* **11**, 1281 (1999).
- [36] A. Star, Y. Lu, K. Bradley, and G. Grüner, *Nano Lett.* **4**, 1587 (2004).
- [37] J. Kim, M. Kim, J. Choi, *Synth. Metals* **139**, 565 (2003).
- [38] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1579 (1992).
- [39] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **46**, 1804 (1992).
- [40] J. W. G. Wildöer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, C. Dekker, *Nature* **391**, 59 (1998).
- [41] T. W. Odom, J. L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber, *Nature* **391**, 62 (1998).
- [42] J. C. Charlier, J. P. Issi, *Appl. Phys. A* **67**, 79 (1998).
- [43] T. W. Ebbesen, P.M. Ajayan, *Nature* **352**, 220 (1992).
- [44] T. Guo, P. Nikoleav, A. G. Rinzler, D. Tománek, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **99**, 10694 (1995).

- 
- [45] W. K. Hsu, J. P. Hare, M. Terrones, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *Chem. Phys. Lett* **262**, 161 (1996).
- [46] M. C. Schnitzler, M. M. Oliveira, D. Ugarte, A. J. G. Zarbin, *Chem. Phys. Lett.* **381**, 541 (2003).
- [47] D. Laplaze, P. Bernier, W. K. Maser, G. Flamant, T. Guillard, A. Loiseau, *Carbon* **36**, 685 (1998).
- [48] W. A. De Heer, A. Chatelain, D. Ugarte, *Science* **270**, 1179 (1995).
- [49] H. Dai, E. W. Wong, C. M. Lieber, *Science* **272**, 523 (1996).
- [50] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, et al, *Science* **273**, 483 (1996).
- [51] S. M. Rezende, *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, 2ª edição (Editora Livraria da Física – São Paulo, 2004).
- [52] H. Spanggaard, F. C. Krebs, *Sol. Energy Mat. & Sol. Cells* **83**, 125 (2004).
- [53] C. J. Brabec, and N. S. Sariciftci, *Materials Today* **3**, 5 (2000).
- [54] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 841 (2001).
- [55] P. Schilinsky, C. Waldauf, J. Hauch, C. J. Brabec, *Thin Sol. Films* **451-452**, 105 (2004).
- [56] M. G. Harrison, J. Grüner, and G. C. W. Spencer, *Phys. Rev. B* **55**, 7831 (1997).
- [57] L.S. Roman, *Organic Photodiodes*, Dissertation No. 619, Linköping (2000).
- [58] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Science* **270**, 1789 (1995).
- [59] V. I. Arkhipov, P. Heremans, H. Bässler, *Appl. Phys. Lett* **82**, 4605 (2003).
- [60] L. S. Roman, M.R. Andersson, T. Yohannes, O. Inganäs, *Adv. Materials* **9**, 1164 (1997).
- [61] J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3120 (1996).
- [62] E. Kymakis, I. Alexandrou, and G. A. J. Amaratunga, *J. Appl. Phys.*, **93** (2003).
- [63] G. G. Malliaras, J. R. Salem, P.J. Brock, and J. C. Scott, *J. Appl. Phys.* **84**, 1583 (1998).
- [64] F. Louweruki, L. Groenendaal, J. Dhaen, J. Manca, J. V. Luppen, E. Verdonck, and L. Leenders, *Synth. Metals* **135**, 115 (2003).
- [65] J. Y. Kim, J. H. Jung, D. E. Lee, and J. Joo, *Synth. Metals* **126**, 311 (2002).

- 
- [66] R. Valaski, L. M. Moreira, L. Micaroni, and I. A. Hümmelgen, *J. Appl. Phys.* **92**, 2035 (2002).
- [67] B. R. Hsich, *Polymer Bull.* **25**, 177 (1991).
- [68] B. R. Hsich, H. Antoniadis, M. A. Abkowitz, M. Stolka, *Polymer Prepr.* **33**, 414 (1994).
- [69] Lucimara Stolz Roman, *Investigação das Propriedades Elétricas do PPV (Poli p-fenileno vinileno) e de Interfaces PPV/Metal* (Dissertação de Mestrado – Curitiba, 1995).
- [70] L. S. Roman, A. C. Arias, M. Theander, M. R. Andersson, and O. Inganäs, *Brazilian J. Phys.* **33**, 376 (2003).
- [71] J. Rasmusson, *Scanning Force Microscopy of Polymer Systems*, Dissertation No. 402, Linköping (1995).
- [72] M. Granström, *Macromolecular Microstructures-Electronic and Optical Properties from Chains to Blends*, Dissertation No. 432, Linköping (1996), pp 39-47.
- [73] A. F. Padilha, F. A. Filho, *Técnicas de Análise Microestrutural* (Editora Hemus – SP).
- [74] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Chemical Rubber Corp. Boca Raton, FL, 1995).
- [75] J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, *Polymer* **44**, 5893 (2003).